

**ZUR REAKTION VON PROPYLEN, AMMONIAK
UND SAUERSTOFF AN KATALYSATOREN,
DIE Bi_2O_3 UND MoO_3 ENTHALTEN**

Michael Mücke

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554606_0006

ZUR REAKTION VON PROPYLEN, AMMONIAK
UND SAUERSTOFF AN KATALYSATOREN,
DIE Bi_2O_3 UND MoO_3 ENTHALTEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Michael Mücke

München

1973



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab
2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Hüttel

Tag der mündlichen Prüfung: 13. 11. 73

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. G.-M. Schwab
danke ich herzlich für das gezeigte
Interesse und die wohlwollende
Förderung meiner Arbeit.

Ebenso herzlich danke ich
Herrn Dr. P. Bekiaroglou
für die fruchtbaren Diskussionen und
die mir bei der Arbeit erwiesene
Unterstützung.

Der Firma Degussa gebührt Dank für die
großzügige Unterstützung der Arbeit.
Besonders möchte ich den Herren
Dr. Endter und Dr. Vollheim
für die wertvollen Beiträge
und Anregungen danken.

Dem Fonds der chemischen Industrie
gebührt großer Dank für die finanzielle
Unterstützung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Darstellung und Eigenschaften der Katalysatoren	8
2. 1.	Vorbemerkungen	8
2. 2.	Darstellung und Beurteilung der verwendeten Katalysatoren	11
2. 3.	Oberflächenbestimmungen	13
3.	Beschreibung der Apparatur	14
3. 1.	Schematischer Aufbau	14
3. 2.	Gase und Rotameteranordnung	15
3. 3.	Mischblock und Mischzone	16
3. 4.	Heizbares Gasprobenventil	16
3. 5.	Rohrofen mit Reaktor	17
3. 6.	Trennkolonne des Gaschromatographen	19
3. 7.	Detektor des Gaschromatographen	20
4.	Eichungen	21
4. 1.	Bestimmung der Retentionszeiten	21
4. 2.	Quantitative Bestimmung der Substanzen	23
5.	Auswertung der Chromatogramme	28
5. 1.	Allgemeine Diskussion der Diagramme	28
5. 2.	Durchführung der Versuche	31
6.	Veränderung der Produktmenge mit der Schichtdicke	36
6. 1.	Diskussion der Diagramme	36
6. 2.	Zur Ordnung der Reaktion	50
6. 3.	Zur Beteiligung des Sauerstoffs an der Reaktion	53
6. 4.	Zur Adsorption von Ammoniak während der AN-Synthese	62

6. 5. Zur Bildung von Kohlendioxid	65
6. 6. Zum Verhältnis AN zu Acetonitril	69
7. Zur Reaktion des Ammoniaks an den Katalysatoren	73
7. 1. Abhängigkeit der Adsorption von der Temperatur	73
7. 2. Reaktionen mit adsorbiertem Ammoniak	73
7. 3. Form des adsorbierten Ammoniaks	79
7. 4. Oxydation von Ammoniak mit Sauerstoff bei verschiedenen Schichtdicken	81
7. 5. Zur Entstehung von Stickoxiden	83
8. Vorläufige Aufstellung eines detaillierten Reaktionsmechanismus	86
9. Versuche mit verschiedenen Mischungsverhältnissen	94
9. 1. Betrachtung der Hauptreaktion	95
9. 2. Betrachtung der Nebenprodukte Kohlendioxid, Blausäure, Acetonitril und Acetaldehyd	115
10. Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Reaktion	125
10. 1. Veränderung der Produktmengen mit der Temperatur	125
10. 2. Berechnung und Auswertung der Aktivierungsenergien	127
11. Aufstellung eines detaillierten Reaktionsmechanismus	134
12. Vergleich der getesteten Katalysatoren	142
13. Zusammenfassung	147
14. Literaturverzeichnis	150

1. Einleitung

In den letzten Jahren rückte das Gebiet der heterogenen Katalyse stark in den Vordergrund, wobei der Oxydation von Crackprodukten des Erdöls besondere Bedeutung zugekommen ist ⁽¹⁾. Um 1957 war Propylen ein in großer Menge entstehendes Nebenprodukt der Erdölaufbereitung, für das neue Absatzmärkte gefunden werden sollten. Eine wichtige Entdeckung war die Reaktion von Propylen, Ammoniak und Sauerstoff zu Acrylnitril. Die Synthese wurde zum ersten Mal durch James D. Idol jr. in der amerikanischen Firma "Standard Oil Company of Ohio" durchgeführt ⁽²⁾. Acrylnitril ist als äußerst nützliches Monomer erkannt worden ^(3,4), das zur Herstellung von Perbunan und Polyacrylnitril für Kunstfasern Verwendung findet und inzwischen als organisches Zwischenprodukt große Bedeutung erlangt hat.

Die Acrylnitrilsynthese verläuft stöchiometrisch nach folgender Gleichung:



und ist nicht nur industriell, sondern auch theoretisch von Bedeutung.

Voraussetzung für die erfolgreiche Synthese war ein aktiver und spezifischer Katalysator. Eine Zusammenfassung der industriell getesteten Katalysatoren findet sich in dem Buch von F. Andreas und K. Gröbe ⁽³⁾. Es erwiesen sich Katalysatoren, die Molybdän und Wismut enthalten als besonders geeignet, wie z.B. Sachtler et al. ⁽⁵⁾ bei vergleichenden Versuchen festgestellt haben. Mit der Ursache der besonderen Aktivität beschäftigten sich auch Schuit et al. ⁽⁶⁾, die folgendes erkannt

haben: Um selektive Katalysatoren zu erhalten, muß die Aktivierungsenergie der Sauerstoffabgabe des Katalysators höher als etwa 50 kcal/Mol sein. Eine zu niedrige Energie ist nachteilig, da sonst leicht Nebenprodukte gebildet werden können. Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Dehydratisierungswärme, die einen mittleren Wert haben muß. Wenn sie zu groß ist, treten keine Anion-Fehlstellen auf, da dann die ganze Oberfläche mit OH^- -Gruppen besetzt ist. Für den Sauerstoffaustausch, bei dem ja auch eine Abgabe von Sauerstoff eingeschlossen ist, fanden Wragg et al.⁽⁷⁾ eine Aktivierungsenergie von 56 kcal/Mol. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem oben von Schuit et al. vorausgesagten. Es wurden bis jetzt große Mühen darauf verwendet, den Reaktionsmechanismus der Acrylnitrilsynthese aufzuklären, siehe z.B. die Übersichtsartikel von J.L. Callahan et al.⁽⁸⁾ und Schuit et al.⁽⁶⁾. Bei Versuchen hierzu werden zwei Typen von Katalysatoren verwendet. Entweder benutzt man einen einfachen, genau definierten Katalysator, z.B. den aus den Oxiden durch Schmelzreaktion hergestellten⁽⁹⁾ und kann sich dabei auf eine bekannte Kristallstruktur stützen, oder man führt die Experimente mit einem komplizierteren Träger-Katalysator durch. Hierbei kommt man zwar den Industriebedingungen näher, dafür sind die Vorgänge schwieriger aufzuklären. In der Praxis wurden beide Wege beschritten, und so sind auch die Versuche in dieser Arbeit mit beiden Arten von Katalysatoren durchgeführt worden.

Im folgenden seien einige der Arbeiten, die sich mit den

Grundlagen des Reaktionsmechanismus der Acrylnitrilsynthese beschäftigen, etwas genauer besprochen.

Die Kinetik der Oxydation von Propylen und Sauerstoff zu Acrolein, bzw. die der Oxydation von Propylen, Ammoniak und Sauerstoff zu Acrylnitril ist 1. Ordnung in Propylen und 0. Ordnung in Sauerstoff und Ammoniak⁽¹⁰⁾. Diese Werte wurden für ein Verhältnis von Propylen zu Sauerstoff wie 1:1 und 1:0,7 gefunden.

Da die Kinetiken für die Oxydation von Propylen zu Acrolein und Acrylnitril die gleichen sind, liegt der Verdacht nahe, daß auch die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte für beide Reaktionen die gleichen sind. Dies wurde von Adams et al.⁽¹¹⁾ bewiesen. 1-deuteriertes Propylen wurde über Bi-Mo-Oxid mit Sauerstoff zu Acrolein und mit Sauerstoff und Ammoniak zu Acrylnitril oxydiert. Die Produkte wurden massenspektrometrisch untersucht. Dabei waren 61 % des Acroleins und 41 % des Acrylnitrils monodeuteriert. Der Mechanismus, der mit den erhaltenen Daten übereinstimmt, geht zuerst über eine allylartige Zwischenverbindung, die durch Abspaltung von Wasserstoff oder Deuterium aus der Methylgruppe erhalten wird. Dann folgt eine weitere Abspaltung von Wasserstoff oder Deuterium von irgend einem Ende der symmetrischen Zwischenverbindung.

Einen weiteren Beweis, daß die Reaktion über eine symmetrische Zwischenverbindung abläuft, erbrachten Versuche von Voge et al.⁽¹²⁾. Die Versuche wurden mit ^{13}C -markierter Methylgruppe des Propylens durchgeführt. Anschließend wurden vom entstandenen Acrolein Massenspektren angefertigt. Das normale Peakverhältnis Masse 29

(-CHO) zu Masse 56 (C_5H_4O) beträgt etwa 0,4, das erhaltene Verhältnis mit ^{13}C war 0,2, d.h. 50 % des ^{13}C waren in der Carbonylgruppe, was wiederum auf eine symmetrische Zwischenverbindung hinweist.

Inwieweit ist nun der Katalysator selbst an der Reaktion beteiligt? Richtungsweisende Versuche von Aykan⁽¹³⁾ befaßten sich mit der Untersuchung des Katalysators, wenn dem Reaktionsgemisch kein Sauerstoff zugesetzt wurde.

Aykan führte die Untersuchungen mit dem technischen Katalysator durch, der aus folgenden Verbindungen besteht: $Bi_2O_3 \cdot 3 MoO_3$, $BiPO_4$ und amorphem SiO_2 , wie röntgenografisch bewiesen werden konnte. Das SiO_2 und das $BiPO_4$ wurden während der Synthese nicht verändert. Die Reduktion von $Bi_2O_3 \cdot 3 MoO_3$ verläuft zu MoO_2 und zu metallischem Bi. Mit fortschreitender Reduktion des Katalysators sinkt die katalytische Aktivität schnell ab. Außerdem erhöht sich die Menge an Kohlendioxid wesentlich. Eine Behandlung des reduzierten Katalysators mit Sauerstoff bei 500 °C gibt ihm aber die ursprüngliche Aktivität wieder zurück.

Die Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß der Mechanismus über eine Entnahme von Sauerstoff aus dem Katalysator und eine anschließende Reoxydation verläuft. Diese Art der Katalyse wurde zuerst genauer von Mars und van Krevelen beschrieben⁽¹⁴⁾. Über weitere Versuche, die sich mit der Rolle des Katalysators bei der Acrylnitrilsynthese beschäftigen, wird später im Zusammenhang mit den eigenen Versuchen berichtet.

Bei der Acrylnitrilsynthese ist besonders die Beteiligung von Ammoniak an der Reaktion wichtig. Hierüber

liegen nur wenige Untersuchungen meist allgemeiner Art vor, die kurz besprochen werden sollen.

Aykan⁽¹³⁾ fand am technischen Katalysator, daß die Oxydation von Ammoniak zu Stickstoff und Wasser führt.

Trifiro et al.⁽¹⁶⁾ stellten fest, daß am reinen Bi-Mo-Oxid zusätzlich kleine Mengen an N_2O gefunden werden.

Eingehendere Untersuchungen von Giordano et al.⁽¹⁷⁾ ergaben dabei die in Tabelle 1 aufgeführten Produkte (die Zahlen hinter Bi bedeuten dabei % Bi_2O_3 ; mit AE wird die Aktivierungsenergie abgekürzt).

Tabelle 1: Produkte und AE der Oxidation von NH_3 an verschiedenen Katalysatoren

Katalysator	Produkte	AE bei diskont. Rk.
MoO_3	N_2	17 kcal/Mol
Bi-20	$N_2 + N_2O$	19 "
Bi-38	N_2	18 "
Bi-47	$N_2 + N_2O$	15 "
Bi-70	$N_2 + N_2O + NO$	18 "
Bi_2O_3	$N_2 + NO$	30 "

Wie die ergebnisse zeigen, tritt NO besonders bei höheren Prozentsätzen an Bi auf. Pasquon et al.⁽¹⁸⁾ fanden, daß die Geschwindigkeit der Oxydation von Ammoniak in Abwesenheit von Propylen größer war als die Geschwindigkeit der Oxydation von Propylen. Dies konnte in der Diplomarbeit bestätigt werden⁽¹⁵⁾, wie die Tabelle 2 zeigt. Dabei entspricht die Acrolein-Entstehung etwa dem Propylenverbrauch. Auf Grund der besonderen Art der Auswertung der allgemeinen kinetischen Gleichung

$$dP/dt = k[NH_3 \text{ bzw. } C_3H_6] \cdot [O_2]$$

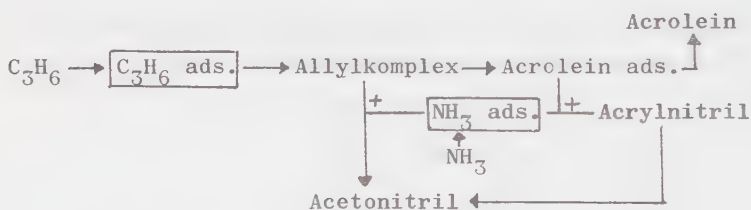
wurden die Geschwindigkeitskonstanten in der Diplomarbeit

beit in der Dimension $[1/M]$ erhalten, wobei $1[M] = 10^{-7}$ Mol ist, siehe auch S. 25 f..

Tabelle 2: Geschwindigkeitskonstanten für den NH_3 -Verbrauch und die Acrolein-Bildung an den drei getesteten Katalysatoren

	Kat. 1	Kat. 2	Kat. S
NH_3 -Verbrauch	15,5	12	12 $[1/M]$
C_3H_4O -Bildung	13	6	7 ["]

Pasquon et al.⁽¹⁸⁾ schlagen einen Mechanismus vor, bei dem adsorbiertes Ammoniak entweder mit Oberflächenverbindungen von Acrolein, Acetaldehyd und Formaldehyd zu den Nitrilen reagiert oder zu Stickstoff oxydiert wird. Dies verdeutlicht die folgende rohe Skizze:



Auffallend bei der Acrylnitrilsynthese ist, daß keine anderen stickstoffhaltigen Verbindungen außer den Nitrilen gebildet werden, z.B. könnte man mit adsorbiertem Ammoniak die Bildung von Aminen erwarten.

Nach den Experimenten, die für die Diplomarbeit durchgeführt wurden und die sich mit der Oxydation von Propylen und Ammoniak allein beschäftigt haben, soll nun in dieser Arbeit der eigentliche Mechanismus der Acrylnitrilsynthese genauer erforscht werden.

Die Oxydation von Propylen zu Acrylnitril verläuft zwar industriell befriedigend selektiv, doch wird eine große Anzahl von Nebenprodukten in Ausbeuten von insgesamt

10 - 20 % gebildet. Um welche Nebenprodukte es sich dabei handelt, zeigt die Tabelle 3⁽¹⁹⁾ in der Spalte Reaktionsprodukte. Schon die große Zahl der Nebenprodukte läßt ahnen, daß sich eine genaue Aufklärung des Reaktionsmechanismus, der die Bildung der Nebenprodukte mit einschließt, als sehr schwierig erweisen wird. Dies ist aber nur ein Aspekt, da sich auch der Katalysator selbst an der Reaktion beteiligt und deshalb in eine Betrachtung des Mechanismus miteinbezogen werden muß.

Tabelle 3: Im Reaktor ablaufende summarische Reaktionen, Umsatz [Mol-%] von C_3H_6 (C), NH_3 (N) und O_2 (O), sowie Reaktionswärmen bei 460 °C

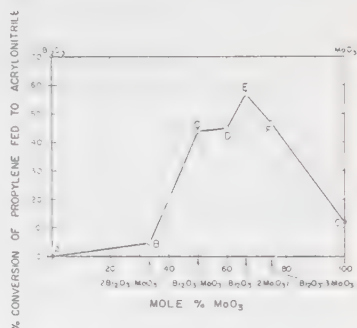
Reaktionsgleichung	Umsatz [Mol-%]			Reaktions- produkt	Molare Reaktions- wärme [kcal/Mol]
	C	N	O		
$C_3H_6 + NH_3 + 3/2 O_2 \longrightarrow CH_2=CH-CN + 3H_2O$	65,6	65,6	65,6	Acrylnitril	122,5
$2/3 C_3H_6 + NH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3-CN + 2H_2O$	2,5	3,8	2,5	Acetonitril	86,6
$1/3 C_3H_6 + NH_3 + O_2 \longrightarrow HCN + 2H_2O$	2,7	8,1	5,4	Blausäure	75,3
$1/3 C_3H_6 + 3/2 O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$	3,5	—	10,5	Kohlendioxid	153,2
$1/3 C_3H_6 + O_2 \longrightarrow CO + H_2O$	1,3	—	2,6	Kohlenoxid	85,5
$C_3H_6 + O_2 \longrightarrow CH_2=CH-CHO + H_2O$	1,5	—	1,0	Acrolein	84,4
$2/3 C_3H_6 + 1/2 O_2 \longrightarrow CH_3-CHO$	0,4	—	0,2	Acetaldehyd	43,1
$C_3H_6 + NH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CN + H_2O$	0,2	0,19	0,1	Propionitril	98,4
$C_3H_6 + 1/2 O_2 \longrightarrow CH_3-CO-CH_3$	0,1	—	—	Aceton	56,7
$C_3H_6 + 3/2 O_2 \longrightarrow CH_2=CH-COOH + H_2O$	0,4	—	0,4	Acrylsäure	146,6
$2/3 C_3H_6 + O_2 \longrightarrow CH_3-COOH$	0,1	—	0,1	Essigsäure	108,9
Summe	78,3	77,7	88,4		
Gesamtumsatz = Verbrauchtes C, N oder O	79,9	81,1	92,2		

2. Darstellung und Eigenschaften der Katalysatoren

2. 1. Vorbemerkungen

Für unsere Versuche stellte uns die Firma Degussa, Hanau, den technischen Katalysator zur Verfügung. Außer mit diesem sollten jedoch die Versuche noch mit genau definierten und leicht herstellbaren Modellkatalysatoren der Formel $\text{Bi}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ durchgeführt werden. In der Arbeit von K. Aykan⁽¹⁵⁾ findet sich die Abbildung 1, in der die Ausbeute an Acrylnitril gegen die Zusammensetzung der Katalysatoren im System Bi_2O_3 - MoO_3 aufgetragen ist.

Abbildung 1: % Acrylnitril als Funktion der Zusammensetzung im System Bi_2O_3 - MoO_3



Nach dieser tritt die höchste katalytische Wirksamkeit bei einer Zusammensetzung Bi:Mo wie 1:1 auf. Deshalb sollten noch Katalysatoren dieser Zusammensetzung verwendet werden.

Aus welchen Phasen des Systems Bi_2O_3 - MoO_3 kann nun ein Katalysator an diesem Punkt bestehen? Bleijenberg et al.⁽²⁰⁾ vermaßen das Phasendiagramm und stellten fest, daß eindeutig nur folgende Verbindungen auftreten:

$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ MoO}_3$	Smp. 676 °C
$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$	Smp. 938 °C
$3 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$	Smp. 995 °C.

Eine neue Phase der Formel $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{MoO}_3$ entdeckten Erman et al.⁽⁹⁾ als sie Bi_2O_3 und MoO_3 im Verhältnis 1:1 zusammenschmolzen und die Schmelze langsam abkühlten. Die neue Verbindung wurde röntgenografisch identifiziert. Sie entsteht wahrscheinlich über die peritektische Reaktion $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3 + \text{MoO}_3 \text{ fl.} \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{MoO}_3$. Das Auftreten dieser neuen Phase bestätigten holländische⁽²²⁾ und französische⁽²³⁾ Autoren. Letztere erhitzen einen amorphen Katalysator, den sie durch sehr schnelles Abkühlen der Schmelze erhielten und nahmen von dieser Probe ein DTA-Diagramm auf. Die Autoren fanden Rekristallisation bei 380°C . Außerdem traten beim Aufheizen zwei endotherme Peaks bei ca. 670 und 690°C auf, was ebenfalls auf die Bildung der Phase $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{MoO}_3$ hinweist.

Ein Katalysator mit Bi:Mo wie 1:1 kann also aus $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ und bzw. oder aus $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{MoO}_3$ und MoO_3 oder aus reinem $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{MoO}_3$ bestehen.

Eigene Versuche, die in diesem Zusammenhang durchgeführt wurden, ergaben folgendes:

1. Erhitzt man ein Gemisch der Oxide Bi_2O_3 und MoO_3 mit Bi:Mo wie 1:1 auf 640°C , so sintert dieses, und es findet eine Festkörperreaktion statt, wie durch Aufnahme eines Röntgenspektrums bewiesen wurde. Nebenbei sei bemerkt, daß von allen untersuchten Katalysatoren Röntgenfilmaufnahmen unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung gemacht wurden. Bei dieser Festkörperreaktion entstanden ca. 35 % α -, 30 % β - und 35 % δ -Phase (α -Phase = $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{MoO}_3$; β -Phase = $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{MoO}_3$; δ -Phase = $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$). Daß nicht nur die β -Phase ent-

stand, hängt wahrscheinlich mit der noch nicht vollen Beweglichkeit der Gitterbausteine zusammen. Die Röntgenspektren der α -, β -, γ -Phase und einer Hochtemperaturphase (δ) fanden wir mit den Arbeiten von Erman et al.⁽⁹⁾ und Batist et al.⁽²¹⁾ in befriedigender Übereinstimmung.

2. Eine weitere Probe wurde durch Erhitzen auf 700 bis 750 °C zum Schmelzen gebracht und mit 2 °C/Min. langsam abgekühlt. Wie schon in der Diplomarbeit festgestellt wurde, besteht der so dargestellte Katalysator relativ sauber aus der β -Phase. Nebenbei entstanden etwa 15 % α -Phase. Wie auch bei den folgenden Versuchen beobachtet wurde, scheint sich das MoO_3 an den kühleren Stellen anzureichern, sodaß hier bevorzugt die α -Phase auftritt.
3. Wird die Schmelze schnell (durch Herausnehmen aus dem Ofen) abgekühlt, so entdeckt man bei Raumtemperatur zwei deutlich voneinander verschiedene Phasen: eine äußere, grünlich-gelbe, die aus nicht besonders gut ausgebildeten Kristallen besteht und eine innere Zone aus leuchtend gelben, langen Kristallen. Die Auswertung der Röntgenaufnahmen ergab, daß die äußere Phase aus ca. 55 % β -Phase und 45 % α -Phase bestand, die innere Zone dagegen aus 10 % α -, 50 % β - und 40 % δ -Phase. Die δ -Phase tritt erst ab einer Temperatur von 750 °C auf und wurde als instabile Verbindung durch schnelles Abkühlen erhalten.
4. Das plötzliche Abschrecken der oxidischen Schmelze durch Eingießen in Wasser ergibt einen praktisch amorphen Katalysator. Im Röntgenspektrum sind ledig-

lich die Hauptlinien der α - und β -Phase zu erkennen. Boutry et al.⁽²²⁾ erhielten ihre amorphen Katalysatoren genau auf diese Weise.

Da die Schmelzkatalysatoren nur eine kleine Oberfläche haben (im Bereich bis ca. $1 \text{ m}^2/\text{g}$) und deshalb nur etwa halb so große Aktivität zeigen⁽²²⁾, mußte eine Methode entwickelt werden, einen Katalysator der Phase $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ MoO}_3$ mit größerer Oberfläche darzustellen. Dies gelingt, wenn man von den Salzlösungen ausgeht, wie zuerst von Erman et al.⁽⁹⁾ beschrieben wurde. Da die von ihnen genannte Methode jedoch zu ungenau ist, entwickelten Beres et al.⁽²⁴⁾ eine bessere Darstellungsart. Bei ihren Versuchen stellte sich heraus, daß sowohl eine lange Rührzeit als auch der richtige pH-Wert erforderlich sind. Neueste Arbeiten auf diesem Gebiet von Schuit et al.⁽²⁵⁾, Trifiro et al.⁽²⁶⁾ und Grzybowska et al.⁽²⁷⁾ bestätigten ebenfalls, daß ein genaues Einhalten der Bedingungen wichtig ist. Günstig ist ein pH-Wert von 2 zur Fällung (bei einem pH von 7 wird $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ erhalten). Darüber hinaus sind hohe Temperatur (ca. 80°C und niedrige Konzentration an Wismut empfehlenswert).

2. 2. Darstellung und Beurteilung der verwendeten Katalysatoren

Katalysator 1:

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die Versuche von Beres et al.⁽²⁴⁾.

0,1 Mol Wismutnitrat, entsprechend 48,5 g, in 50 ml Salpetersäure (1:4) und 0,1/7 Mol Ammoniumheptamolybdat, entsprechend 17,7 g, in 50 ml 2 n-Ammoniaklösung wurden innerhalb 15 Min. zusammengegeben. Dann wurde 15 Min.

und nach dem Neutralisieren mit Ammoniaklösung (1:4) weitere 2 Stunden gerührt, worauf abgenutscht und mit destilliertem Wasser gewaschen wurde. Der rohe Katalysator wurde 20 Std. bei 120 °C getrocknet und dann weitere 20 Std. bei 600 °C getempert.

Die Auswertung der Röntgenspektren ergab: ca. 20 % α -, ca. 50 % β - und ca. 30 % γ -Phase.

Katalysator 2:

Darstellung durch Schmelzprozeß nach Erman et al.⁽⁹⁾.

0,05 Mol Bi_2O_3 , entsprechend 23,3 g, und 0,1 Mol MoO_3 , entsprechend 14,4 g, wurden in einer DTA-Apparatur mit 5 °C/Min. auf 720 °C erhitzt und dort 30 Min. belassen. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte mit 2 °C/Min.. Die prozentuale Zusammensetzung betrug etwa 80 % für die β -Phase, 10 % für die α -Phase und 10 % für MoO_3 .

Katalysator S:

Der in der Industrie verwendete Katalysator wurde uns von der Fa. Degussa zur Verfügung gestellt und in Anlehnung an das ursprüngliche Patent hergestellt⁽²⁸⁾; Man gibt eine Lösung, die 9,3 ml 85-prozentige Phosphorsäure, 272 g Molybdänsäure (85 % MoO_3), 40 ml Salpetersäure und 528 g Wismutnitrat in 400 ml Wasser enthält, zu 750 g eines wässrigen, kolloiden 50 % Kieselsäure enthaltenden Kieselsäuresols. Das Gemisch wird dann zur Trockne eingedampft und 16 Std. auf 540 °C erhitzt. Auch bei diesem Katalysator sind Wismut und Molybden in einem Verhältnis 1:1 vorhanden.

Das Röntgenspektrum ist auffallend unscharf. Dies ist auch zu erwarten, wenn man bedenkt, daß das Wismut-Phosphor-Molybdat auf einen Träger aufgebracht ist. Die Ver-

teilung auf die einzelnen Phasen ist etwa folgende: α -Phase 20 %, β -Phase 35 %, γ -Phase 0 %, MoO_3 20 %; 25 % wurden nicht identifiziert.

2. 3. Oberflächenbestimmungen

Bei den Versuchen wurde immer mit Katalysatorkörnern gearbeitet, die einen Durchmesser von weniger als 0,25 mm hatten und durch Aussieben der zermahlenden Katalysatoren erhalten wurden.

Von der Firma Degussa, Hanau, wurden die Oberflächen der Katalysatoren mit dem Areameter bestimmt.

Dazu wurden die Proben zunächst 15 Std. bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet. Bei der Vorbehandlung zur eigentlichen Messung, dem Überleiten von Stickstoff bei 100 °C über die Katalysatoren, haben sich diese verfärbt. Die Oberflächenbestimmungen ergaben folgende Werte für die spezifische Oberfläche:

Katalysator 1: $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$

Katalysator 2: $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$

Katalysator S: $48 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die Ergebnisse zeigen, daß nur der Trägerkatalysator eine hohe Oberfläche aufweist.

3. Beschreibung der Apparatur

3. 1. Schematischer Aufbau

Alle Experimente wurden mit Hilfe der Gaschromatographie unter Verwendung eines Beckman GC-M Geräts durchgeführt. Als Trägergas diente Helium in 99,98 % Reinheit. Der schematische Aufbau der Apparatur geht aus der Abbildung 2 hervor.

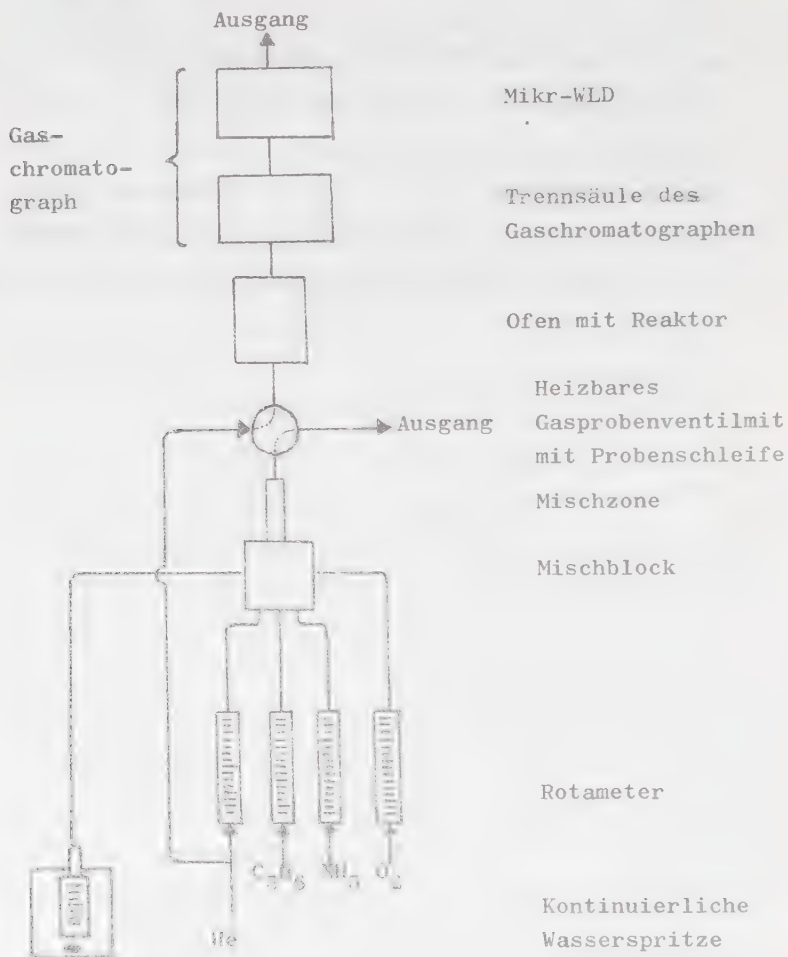


Abbildung 2

3. 2. Gase und Rotameteranordnung

Sauerstoff lieferte die Firma Linde in 99,98 %, Propylen und Ammoniak die Firma Roth in 98% bzw. 99,98 % Reinheit. Die Gase wurden über genau einstellbare Druckminderer und Rotameter zum Mischblock geleitet. Mit der Rotameterkombination der Fa. Rota konnten Gasströme von 0 bis ca. 3 l/h gemessen werden, was einem Strom bis 50 ml/Min. entsprach und damit im Bereich der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases des Gaschromatographen lag. Zwischen den Rotametern und dem Mischblock befanden sich Glaskapillaren, die als Strömungswiderstand dienten, da sich so die Gasströme besser regulieren ließen. Die Rotameter waren mit den Kapillaren durch Druckschläuche aus PVC verbunden, die Kapillaren mit dem Mischblock durch wärmebeständige Silikonschläuche. Dies war nötig, da der Mischblock zur Wasserverdampfung geheizt werden mußte.

Für verschiedene Versuche war die Verwendung von Wasserdampf geplant. Dieser wurde durch Verdampfung des von einer kontinuierlich arbeitenden Spritze gelieferten Wassers hergestellt. Als Spritze verwendeten wir die Type 1850 der Fa. Braun, Melsungen. Die Fließgeschwindigkeit war von 0,01 bis 10 ml/Min. regulierbar. Da der Wasserdampfstrom 1 - 2 l/h betragen sollte waren wir gezwungen, im kleinsten Fließbereich zu arbeiten, was zu Unregelmäßigkeiten der Fließgeschwindigkeit führte. Deshalb wurden nur relativ wenig Versuche mit Wasserdampf durchgeführt.

3. 3. Mischblock und Mischzone

Beide wurden aus rostfreiem Stahl gefertigt, da sich herausgestellt hatte, daß der für die Versuche der Diplomarbeit verwendete Mischblock aus Messing von heißem Ammoniak angegriffen wurde. Der Aufbau beider Teile ist schematisch in Abbildung 3 dargestellt.

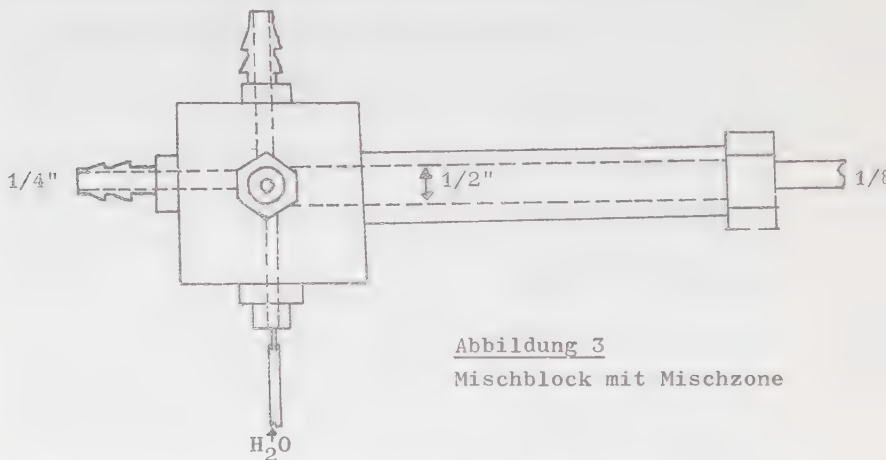


Abbildung 3

Mischblock mit Mischzone

Mischblock und Mischzone umgaben wir mit einer Heizwicklung, die eine Erwärmung auf ca. 120 °C gestattete, um das von der Spritze gelieferte Wasser verdampfen zu können.

3. 4. Heizbares Gasprobenventil

Ein heizbares Gasprobenventil mußte von der Fa. Beckman speziell angefertigt werden, da es Temperaturen bis 150 °C und außerdem einen Druck bis mindestens 2 atü aushalten sollte. Das gelieferte 6-Wege-Ventil war aus zwei Stahlzylindern mit dazwischenliegender Teflonscheibe gearbeitet, die geeignete Bohrungen aufwiesen. Die Probenschleife hatte nach Angaben der Fa. Beckman ein Volumen von etwas über 1 ml und mußte noch geeicht werden.

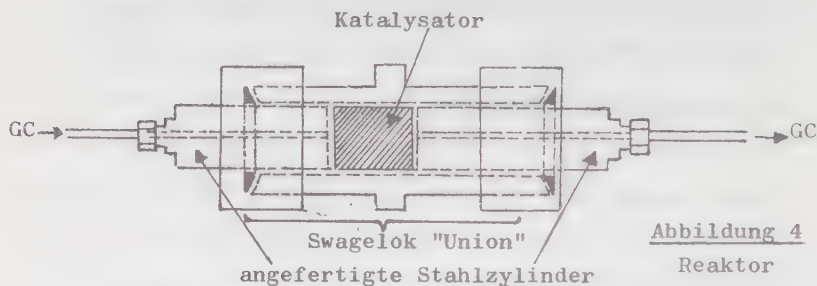
Um immer gleiche Gasmengen zur Reaktion zu bringen und eine Wasserdampfkondensation zu vermeiden, wurde beschlössen, das Gasprobenventil in den Detektorraum des Gaschromatographen einzubauen. Die Temperatur im Detektorraum wurde später konstant auf 150 °C gehalten.

3. 5. Rohrofen mit Reaktor

Durch Betätigung des Gasprobenventils wurde ein Puls der Reaktionsgase über den geheizten Katalysator geschickt, der sich in einem speziell entwickelten Reaktor befand. Die Heizung des Reaktors erfolgte mit Hilfe eines Rohrofens der Fa. Heraeus, Hanau, der mit einem NiCr/Ni-Thermoelement ausgestattet war. Mit diesem konnte die Temperatur über einen Fallbügelregler bis 800 °C eingestellt werden.

Einer der wichtigsten Teile der Apparatur war der Reaktor, der Dauertemperaturen von 500 °C aushalten und zum häufigen Wechseln der Katalysatoren leicht zerlegbar sein sollte. Ein schwieriges Problem war die Dichtigkeit bei hohen Temperaturen. Für diese Zwecke bietet die Fa. Swagelok (vertreten durch Fa. Kontron, Eching bei München) eine Reihe von Verbindungsstücken an. Es wurde beschlössen, aus einer der "Unions", die Ein- und Ausgänge von 5/8 Zoll Durchmesser hatte, den Reaktor anfertigen zu lassen. Auf Grund der Ein- und Ausgänge des Gaschromatographen waren 1/16 Zoll-Endverbindungen erforderlich. Außerdem sollte die Katalysatorschichtdicke verschieden eingestellt werden können. Die Lösung des Problems bestand darin, in den zylindrischen Hohlraum der Union Stahlzylinder aus hitzebeständigem, rostfreien Stahl mit einer Bohrung von 1,5 mm Durchmesser einzuführen,

die mit Anschlüssen für 1/16 Zoll-Rohre ausgestattet sind. Einen Querschnitt durch den Reaktor zeigt die Abbildung 4.

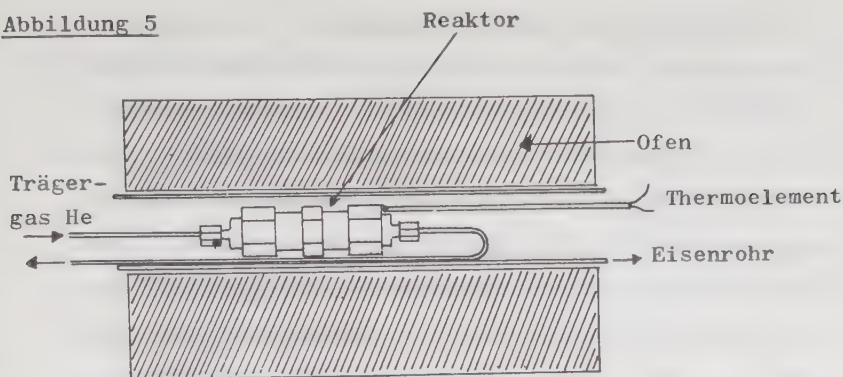


Die Einführung des Katalysators geschah so, daß mit einem kompakten Metallzylinder im Reaktor eine bestimmte Höhe eingestellt, dann der pulverförmige Katalysator eingefüllt und über einen zweiten Zylinder mit einem Hammer festgeklopft wurde. Der Katalysator hatte dann die Form einer Tablette.

Der Reaktor mit dem Katalysator war zum Schutz vor der Berührung mit der Heizwicklung des Ofens mit einem Eisenrohr umgeben. Die Temperatur des Reaktors, die näherungsweise der Temperatur des Katalysators gleichgesetzt wurde, wurde mit einem NiCr/Ni-Mantelthermoelement der Fa. Degussa, Frankfurt, bestimmt. Dieses Thermoelement war nach DIN 43.710 gefertigt, hatte eine in den Boden verschweißte Meßstelle und war mit einem Vergleichsstellenkorrektor der Fa. Hartmann & Braun verbunden. Mit dieser Anordnung konnte die Temperatur sehr genau bestimmt werden.

Den Querschnitt durch den Ofen mit dem Reaktor zeigt die Abbildung 5.

Abbildung 5



3. 6. Trennkolonne des Gaschromatographen

Ein großes Problem war die Auswahl einer geeigneten Kolonne, da viele verschiedene Substanzen getrennt werden mußten. Folgende Verbindungen waren bei der Reaktion zu erwarten: Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Ammoniak, Propylen, Acetaldehyd, Acrolein, Acrylnitril, Blausäure und Wasser. Für Trennungen von niedermolekularen CHNO-Verbindungen werden seit einiger Zeit Kolonnen aus Porapak Q eingesetzt^(29,30,31). Porapak gehört zur Klasse der mikroporösen Gele und stellt ein Kopolymerisat aus Styrol und Divinylbenzol dar. Wasser hat an Porapak eine besonders kurze Retentionszeit. Auch Keulks et al.⁽³²⁾ benutzten für ihre Versuche zur Propylenoxidation eine Porapak-Q-Kolonne und für spezielle Trennprobleme zusätzlich eine Molekularsiebkolonne 5 Å. Auf Empfehlung Herrn Bobers von der Fa. Beckman Instruments, München wurde eine Porapak-Q-Kolonne mit 1,8 m Länge und 3/16 Zoll Durchmesser verwendet. Als Referenzkolonne diente eine Leerkolonne gleicher Länge und gleichen Durchmessers.

3. 7. Detektor des Gaschromatographen

Als Detektor wurde der Mikro-Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Mikro-WLD) verwendet. Der Flammenionisationsdetektor (FID) ist zwar wesentlich empfindlicher, dafür zeigt er oxydierte Moleküle, die hauptsächlich bei der Acrylnitrilsynthese entstehen, nur schwach an. Die Fa. Beckman betonte zwar, daß der Mikro-WLD sauerstoffempfindlich sei, aber die bei den Versuchen verwendeten Sauerstoffmengen waren ja gering. Selbst nach über zweijährigem Einsatz wurde kein wesentliches Nachlassen der Genauigkeit beobachtet.

Die Empfindlichkeit des Mikro-WLD hängt von der Geschwindigkeit des Trägergases ab und wurde bei 60 ml/Min. gehalten, was mit einem Seifenblasengerät gemessen wurde. Außerdem ist die Empfindlichkeit des Mikro-WLD von der Stärke des elektrischen Stroms, der die Brücke speist, abhängig und zwar steigt sie, je größer der Strom ist. Deshalb wurde bei allen Versuchen eine Stromstärke von 250 mA eingestellt, die im mittleren Bereich liegt. Eine zu hohe Stromstärke ist wegen der Sauerstoffempfindlichkeit des Mikro-WLD nachteilig.

Die Änderungen der Wärmeleitfähigkeit am Mikro-WLD wurden über den Beckman 10-Zoll-Schreiber aufgezeichnet. Die Geschwindigkeit des Papiervorschubs betrug 0,5 oder 1 Zoll/Min..

4. Eichungen

Der wichtigste Teil der vorbereitenden Versuche war die Eichung. Diese sollte so durchgeführt werden, daß aus den Chromatogrammen mit Hilfe von Eichkurven die Molmenge für die einzelnen Substanzen berechnet werden konnte. Dazu mußten die Retentionszeiten für alle zu erwartenden Substanzen ermittelt und dann für alle Substanzen Eichdiagramme aufgestellt werden, bei denen die Peakfläche gegen die Molmenge aufgetragen ist.

4. 1. Bestimmung der Retentionszeiten

Um von Unregelmäßigkeiten der Trägergasgeschwindigkeit und verschiedenem Papiervorschub unabhängig zu sein, wurden die Retentionszeiten nicht z.B. in Minuten gemessen, sondern sog. R-Werte nach folgender Definition bestimmt:

$$R = d_x / d_L.$$

In dieser Gleichung ist d_L der Abstand des Luftpeaks in cm von dem Punkt, an dem sich der Stift des Schreibers befand, als das Gasprobenventil umgelegt wurde. d_x ist analog der Abstand des Peakmaximums einer gemessenen Substanz von diesem Punkt.

Die R-Werte wurden für folgende Substanzen bestimmt:

- | | |
|-----------------|---------------------|
| 1. Sauerstoff | 7. Acetonitril |
| 2. Stickstoff | 8. Acrylnitril (AN) |
| 3. Kohlendioxid | 9. Acetaldehyd |
| 4. Propylen | 10. Blausäure |
| 5. Ammoniak | 11. Wasser |
| 6. Acrolein | |

Die Temperatur des Kolonnenraums betrug 100 °C.

Im Einzelnen erfolgten die Bestimmungen folgendermaßen: Sauerstoff, Propylen und Ammoniak wurden über die Probenschleife in die Kolonne geschickt. Stickstoff hatte,

wie Einspritzungen von Luft in die Injektionsstelle des Gaschromatographen bewiesen, den gleichen R-Wert wie Sauerstoff. Wasser, Acrolein, Acrylnitril, Acetonitril und Acetaldehyd wurden als Flüssigkeiten mit einer Mikroliterspritze in die auf 170°C geheizte Injektionsstelle gespritzt. Auch diese Temperatur wurde in Zukunft bei allen Versuchen wegen einer möglichen Beeinflussung der Temperatur des benachbarten Detektorraums konstant gehalten.

Durch Einspritzen einer konzentrierten Ammoniaklösung erfolgte eine Kontrollmessung der R-Werte von Ammoniak und Wasser. Die Werte waren in sehr guter Übereinstimmung mit den bei den Einzelmessungen gefundenen.

Zur Bestimmung von Kohlendioxid und Blausäure wurden die Gase aus Na_2CO_3 bzw. KCN durch Auftropfen von Schwefelsäure hergestellt, wobei zur Darstellung von HCN eine kalte Schwefelsäure 1:1 verwendet werden mußte, da bei Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure CO als Hauptprodukt entsteht. Die Gase wurden über den Mischblock und die Mischzone durch die Probenschleife geschickt. In der Tabelle 4 sind die erhaltenen R-Werte der Substanzen und zum Vergleich weitere physikalische Eigenschaften aufgeführt.

Die Bestimmungen zeigten folgendes:

1. Ein großer Nachteil der Kolonne war folgender: Sauerstoff, Stickstoff und, wie später noch bestimmt wurde, CO erschienen an der gleichen Stelle im Chromatogramm. Deshalb konnten die drei Substanzen in der Auswertung nur über indirekte Berechnungen getrennt werden.
2. Der Peak von Ammoniak stellte sich als unsymmetrisch

Tabelle 4: Eigenschaften der bestimmten Substanzen

Substanz	MG	Smp. [°C]	Sdp. [°C]	R-Wert
Stickstoff	28,0	- 210	- 196	1,0
Sauerstoff	32,0	- 219	- 183	1,0
Kohlendioxid	44,0	subl.	-	1,6
Ammoniak	17,0	- 78	- 33	2,1
Wasser	18,0	0	100	3,4
Blausäure	27,0	- 13	27	5,4
Propylen	42,1	- 185	- 48	6,1
Acetaldehyd	44,1	- 124	20	11
Acetonitril	41,1	- 45	82	25,5
Acrolein	56,1	- 88	53	36
Acrylnitril	53,1	- 82	77	45

heraus, weshalb die folgenden Produkte, insbesondere Wasser, mit dem sich Ammoniak teilweise überschneidet, als Aufsetzer ausgewertet werden mußten, siehe R. Kaiser⁽³³⁾.

3. Der Peak für Blausäure überschneidet sich stark mit dem des Propylens, sodaß nur eine relativ ungenaue Auswertung möglich war.

Trotz dieser Nachteile war die Trennwirkung doch für die vielen Substanzen ausreichend, sodaß sie quantitativ recht genau bestimmt werden konnten.

4. 2. Quantitative Bestimmung der Substanzen

Die auf S. 20 ff. qualitativ bestimmten Substanzen wurden auch quantitativ bestimmt, wobei für Sauerstoff und Stickstoff gleiche Eichkurven angenommen wurden.

Als Standardbedingungen wurden dabei gewählt: Kolonnen-Raumtemperatur 100 °C, Detektorraumtemperatur 140 °C, Trägergas: Helium mit 60 ml/Min. Gasgeschwindigkeit,

Mikro-WLD: Strom 250 mA, Injektionsstellentemperatur: 170 °C.

Zur quantitativen Bestimmung von Wasser, Acrolein, Acrylnitril, Acetaldehyd und Acetonitril wurden die Substanzen mit einer Mikroliterspritze der Fa. Hamilton in Mengen von 0,2 - 0,4 μ l in die Injektionsstelle eingespritzt. Da die Ablesegenauigkeit der Spritze nur ca. 0,1 μ l betrug, war die Reproduzierbarkeit der über die Gaschromatogramme erhaltenen Flächen nicht sehr groß. Trotz mehrmaliger Einspritzungen dürfte der Fehler bei ca. $\pm$ 3 % liegen.

Die Flächen für die einzelnen Substanzen (im folgenden meist kurz mit F bezeichnet) wurden nicht, wie üblich, nach (Höhe) x (Halbwertsbreite) bestimmt, da sich letztere wegen der starken Überschneidungen manchmal nur ungenau bestimmen ließ, sondern nach (Höhe) x (Abstand von dem Punkt, an dem sich der Stift des Schreibers befand, als das Ventil umgelegt wurde). Dieser Wert kann, wie R. Kaiser⁽³⁴⁾ ausführt, mit Hilfe von Eichtabellen als Maß für die wirkliche Fläche angesehen werden.

Die eingespritzten Mikrolitermengen konnten leicht durch Division durch die Dichte und das Molekulargewicht auf mMol umgerechnet werden. Um nicht mit so unhandlichen Zahlen, wie z.B. 0,0205 mMol arbeiten zu müssen, wurden alle molaren Werte in einer Einheit [M] angegeben, die definiert ist als $[M] = 10^{-7} [\text{Mol}]$. Mit diesen Werten konnten Diagramme [M] gegen F gezeichnet werden, wobei alle Flächen auf die größte Empfindlichkeit, die am Gaschromatographen einstellbar war, bezogen wurden.

Eine besondere Schwierigkeit war die quantitative Be-

stimmung der Blausäure. Diese wurde zunächst aus KCN mit Schwefelsäure (1:1) hergestellt und in Aceton zur Absorption eingeleitet. In dieser Lösung mußte dann die Blausäure quantitativ bestimmt werden, was nach folgender Methode durchgeführt wurde⁽³⁵⁾: 10 ml der Lösung wurden mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt, davon 10 ml mit 75 ml Wasser verdünnt, 5 - 6 ml 6 n-Ammoniaklösung und 2 ml 1-prozentige Lösung von KJ in Wasser dazugegeben. Der Kolben wurde auf schwarzes Papier gestellt und solange 0,1 n Silbernitratlösung zugetropft, bis ein Tropfen dauernde Trübung verursachte. Durch Umrechnung des Verbrauchs an Silbernitratlösung konnte leicht die Konzentration an HCN in der Lösung bestimmt werden. Versuche mit einer Testlösung aus KCN ergaben eine sehr gute Genauigkeit. Abgemessene Volumina der Lösung ($1 - 10 \mu\text{l}$) wurden dann in die Injektionsstelle gespritzt und die Fläche des Peaks der Blausäure bestimmt.

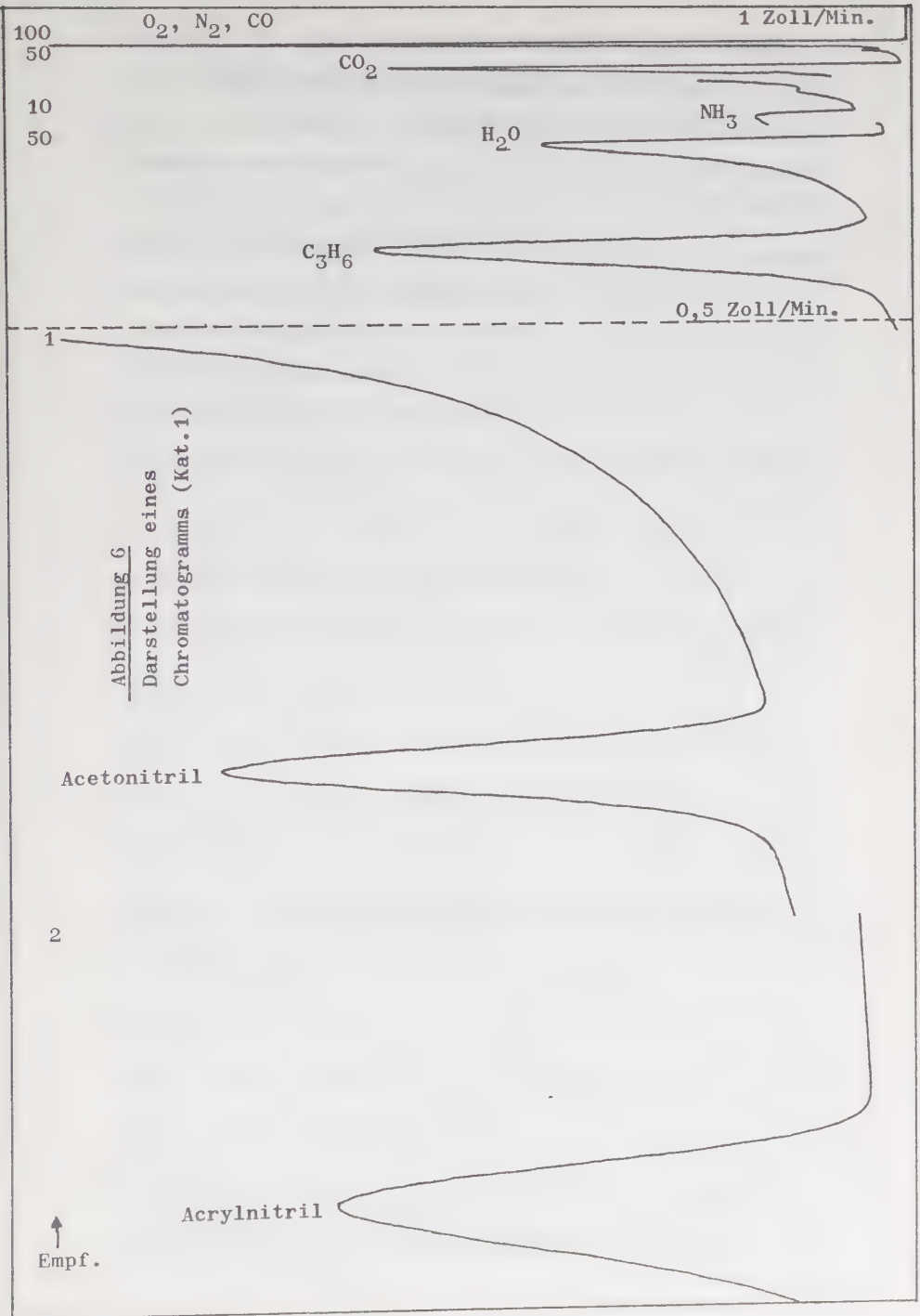
Die quantitative Bestimmung von Propylen, Ammoniak und Sauerstoff erfolgte über die Gasprobenschleife. Zunächst wurden Diagramme F_{Gas} gegen % Gas aufgestellt, die durch genaue Mischung des betreffenden Gases mit Helium und Auswertung der Peaks nach der oben beschriebenen Methode erhalten wurden.

Zur Umrechnung der Prozentwerte auf $[M]$ -Werte mußte noch das Volumen der Schleife geeicht werden. Dazu wurden mit einer gasdichten 2,5 ml Hamilton-Spritze genau gemessene Volumina Propylen in die Injektionsstelle eingespritzt und dafür eine Eich-tabelle F_{Propylen} gegen V_{Propylen} gezeichnet. Anschließend wurde Propylen pur über die Schleife geschickt und über die Peakfläche das Volumen be-

stimmt. Dieses wurde auf Normalbedingungen umgerechnet und über das Gesetz von Avogadro der $[M]$ -Wert für Propylen zu 527 $[M]$ bestimmt. Dieser Wert wurde auch für Sauerstoff und Ammoniak angenommen. Damit konnten die Diagramme F_{Gas} gegen % Gas in Diagramme F_{Gas} gegen $[M]$ -Gas umgezeichnet werden.

Wie weitere Versuche ergaben, wirkte sich eine Flußänderung der Gase (im Bereich von 2 - 5 l/h) nicht auf die Menge aus. Man hätte sich vorstellen können, daß bei großen Gasgeschwindigkeiten wegen des Strömungswiderstandes in den Rohren der Druck und damit die gemessene Menge steigt. Größeren Einfluß hat dagegen der Barometerdruck, der sich um etwa 5 % ändern kann und zwar sind die $[M]$ -Werte umso größer, je größer der Luftdruck ist. Deshalb wurden die $[M]$ -Werte in Bezug auf diesen nach folgender Formel korrigiert: $[M] = X \cdot 0,738$, wobei X der Barometerdruck ist, der am Tag der Bestimmung des Schleifenvolumens 714 mm Hg betrug.

Kohlendioxid schließlich wurde durch Einspritzen von 1,0 ml einer variierten Kohlendioxid-Luft-Mischung in die Injektionsstelle erhalten, wobei das Kohlendioxid aus K_2CO_3 mit Schwefelsäure erhalten wurde. Dabei wurde die Luft quantitativ bestimmt und die Differenz zu 1,0 ml als Kohlendioxid angenommen.



5. Auswertung der Chromatogramme

5. 1. Allgemeine Diskussion der Chromatogramme

Nachdem die Eichungen durchgeführt waren, konnten die Experimente mit Katalysator in Angriff genommen werden.

Um eine bessere Vorstellung von den erhaltenen Gaschromatogrammen zu haben, soll vor der Besprechung der Versuche ein typisches Chromatogramm reproduziert (Abbildung 6) und dieses kurz diskutiert werden. Bei allen normalen Versuchen wurde mit einem Mischungsverhältnis $C_3H_6:NH_3:O_2$ wie 1:1:1,5 gearbeitet (die Mischungsverhältnisse werden in Zukunft immer in dieser Reihenfolge angegeben!).

Um welche Substanzen es sich bei den verschiedenen Peaks handelt, ist in das Chromatogramm eingetragen. Man vergleiche damit die in Tabelle 4, S. 23, aufgeführten Retentionswerte.

Nach jeweils 3 1/2 Min. wurde der Papiervorschub verringert, da die restlichen Peaks auch noch bei kleinerem Papiervorschub ausreichend genau bestimmt werden konnten. Insgesamt dauerte die Aufnahme eines Chromatogramms rund 30 Minuten.

Um die Genauigkeit der Auswertung zu erhöhen, wurde jeder Versuch dreimal durchgeführt und die erhaltenen Werte nach der Korrektur gemittelt. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit wurden über 700 derartige Chromatogramme ausgewertet. Bei der dreimaligen Wiederholung traten jedoch auch systematische Änderungen auf, die kurz besprochen werden sollen.

Beim Überleiten des ersten Pulses wurde oft eine Sauerstoffaufnahme beobachtet, die doppelt so groß war wie

beim dritten Puls. Aber nicht nur Sauerstoff, sondern auch Ammoniak wurde im ersten Puls besonders stark aufgenommen, worauf später ausführlich eingegangen wird. Lediglich ein Produkt war im ersten Versuch immer stärker vertreten: Kohlendioxid. Die Mengen der übrigen Produkte zeigten keinen regelmäßigen Gang.

Auffallend bei den Chromatogrammen ist der starke Abfall der Nulllinie. Wir schrieben dies einer Sauerstoffabgabe des Katalysators zu, wie sie auch Trifiro et al.⁽³⁶⁾ fanden. Diese Annahme wird weiter durch folgende Beobachtungen unterstützt: Beim Aufheizen einer neuen Katalysatorfüllung auf die normale Reaktionstemperatur von 450 °C dauerte es ca. 2 Stunden, bis die Nulllinie des Schreibers einen konstanten Wert erreicht hatte. Daß dies nicht allein von der allgemeinen Gleichgewichtseinstellung herühren konnte, bewies die starke Sauerstoffaufnahme beim Überleiten des ersten Pulses.

Um zu erkennen, wie gut die Reproduzierbarkeit der einzelnen Versuche war, wurden alle C-haltigen Produkte in der Ausbeute proportional auf Propylen bezogen und die Summe bestimmt. Dabei ergaben sich im Schnitt Abweichungen von ± 4 %, in Einzelfällen bis ca. 7 %. Eine ähnliche Berechnung für Sauerstoff ist sinnlos, da 1. dem Katalysator Sauerstoff entnommen wird und 2. der Sauerstoffpeak im Chromatogramm an der gleichen Stelle erscheint wie diejenigen von Stickstoff und Kohlenmonoxid. Die Summe für Ammoniak wurde immer kleiner als 100 % gefunden und betrug in Extremfällen nur etwa 50 %.

Da sich unter den Mikrobedingungen leicht Produktverschiebungen ergeben können, seien in der Tabelle 5 die

Ausbeuten an den verschiedenen Produkten mit eigenen Katalysatoren und unter technischen Bedingungen aufgeführt (AN = Acrylnitril; AcetoN = Acetonitril):

Tabelle 5: Ausbeuten an 5 Produkten mit eigenen Katalysatoren und unter technischen Bedingungen

Katal.	AN	Acrol.	AcetoN	HCN	CO ₂	Lit.
1	80,5	1,5	11,7	1,5	8,8	-
2	84	0,8	12	0	3,6	-
S	55,5	2,6	11,6	0,4	16,8	-
Techn.	65,2	0,1	4,0	4,1	16,8	(8)
Techn.	63	-	6,5	4,3	-	(38)
Techn.	58	-	7,5	7	-	(39)
Techn.	80	-	6	4	-	(39)
Techn.	82	1,9	3,1	3,4	4,4	(19)

Wie die Tabelle zeigt, sind die Ausbeuten mit den eigenen Katalysatoren durchaus mit denen der Technik zu vergleichen und bewegen sich etwa in der gleichen Größenordnung.

Überraschenderweise war nach Versuchsbeendigung die Farbe der Katalysatoren verändert und zwar am stärksten beim Katalysator S, am schwächsten beim Katalysator 2. Der Farbton veränderte sich dabei von hellgelb bei den Katalysatoren 1 und 2 zu einem grünlichen Grau und beim Katalysator S von gelbgrün im Extremfall bis zu dunkelgrau. Die stärkste Farbänderung fand sich wie erwartet auf der Gaseintrittsseite. Versuche in diesem Zusammenhang ergaben, daß der Katalysator umso dunkler war, je reduzierter er vorlag. Ein nach der Reaktion mit Sauerstoff beladener Katalysator zeigte seine ursprüngliche Farbe.

5. 2. Durchführung der Versuche

Normalerweise untersucht man die Kinetik einer Reaktion, indem man die Produktmenge in Abhängigkeit von der Zeit mißt und dieses Verhältnis dc_x/dt dann weiter auswertet. Da die Versuche mit einem konstanten He-Strom durchgeführt werden mußten (wegen der bei der Strömungsgeschwindigkeit von 60 ml/Min. durchgeführten Eichung) konnte die Kontaktzeit auf diese Weise nicht variiert werden. Überlegt man sich aber die Art, in der das Gas über den Katalysator strömt, wie es die Abbildung 7 zeigt, so erkennt man, daß die Kontaktzeit genau proportional zur Schichtdicke zunimmt. Nimmt man an, daß bei den in dieser Arbeit durchgeführten Pulsexperimenten die Kontaktzeit die Zeit ist, die die Pulsfront zum Passieren der Katalysatorschicht braucht, dann beträgt die Kontaktzeit $t = \pi \cdot d^2 \cdot l / 4 U$ (dabei ist U [ml/sec] die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases, l die Länge der Katalysatorschicht und $\pi d^2 / 4$ die Kreisfläche des zylindrischen Reaktors). Berücksichtigt man dies, so wird es bei Pulsexperimenten möglich, kinetische Berechnungen durchzuführen.

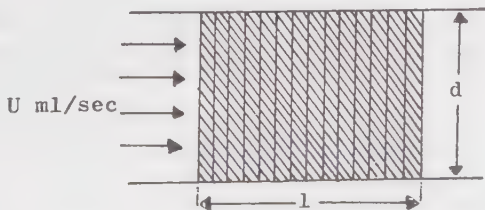


Abbildung 7: Zur Bestimmung der Kontaktzeit

Bei einer Veränderung der Katalysatorschichtdicke tritt jedoch folgender Effekt auf: Wegen der Vergrößerung des Leervolumens (Volumen zwischen den Körnern) tritt eine

Vergrößerung der Diffusion auf, wodurch sich eine zeitliche Verzögerung der Substanzen am Ausgang ergibt. Dies äußert sich in einer Verbreiterung der Peaks mit zunehmender Schichtdicke. Mit der Verbreiterung der Peaks geht eine Veränderung der Fläche Hand in Hand, da eine Flächenbestimmung nach (Höhe) x (Abstand vom Anfang) durchgeführt wurde, wie auf S. 24 ausführlich dargestellt wurde. Somit müßte bei jeder Schichtdicke eine gesonderte Eichung durchgeführt werden.

Da dies zu umständlich gewesen wäre, wurde beschlossen, bei drei verschiedenen Schichtdicken, nämlich bei 0,3, 0,6 und 1,5 cm Gesamtschichtdicke zu arbeiten.

Zur Angabe der Schichtdicke sei noch folgendes bemerkt: Als Maß kann entweder die Schichtdicke in cm dienen, womit zwischen den drei Katalysatoren leichter verglichen werden kann, wie es in dieser Arbeit auch meist geschehen ist, oder, für die einzelnen Katalysatoren mit Hilfe einer Eichkurve umgerechnet, die entsprechende Menge in Gramm, die dann absolute Vergleiche ermöglicht.

Bei den oben aufgeführten Schichtdicken mußten unter Verwendung des später beschriebenen Verdünnungsmittels modifizierte Eichkurven für die früh erscheinenden Substanzen Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid, Ammoniak, Wasser und Propylen aufgestellt werden. Die Abweichungen betrugen dabei bei der höchsten Schichtdicke bei Sauerstoff ca. 30 % und bei Propylen ca. 10 % von den Werten bei der niedrigsten Schichtdicke.

Um bei dazwischenliegenden Katalysatorschichtdicken arbeiten zu können, sollte der Katalysator mit einem inaktiven Material verdünnt werden.

Unter der gleichen Annahme für die Kontaktzeit wie oben (diese ist die Zeit, die die Pulsfront zum Passieren der Katalysatorschicht benötigt), tritt bei einer Verdünnung die gleiche Situation auf, als ob man die Katalysatorkörnchen in die kleinere Schicht 1' zusammengepreßt hätte. Dies soll durch die Abbildung 8 verdeutlicht werden.



Abbildung 8: Verteilung des Katalysators im Verdünnungsmittel

Die neue Kontaktzeit kann aus dem Verhältnis der Katalysatormenge zur Verdünnungsmittelmenge und den entsprechenden Packungsdichten bestimmt werden.

Zum Test verschiedener Substanzen auf ihre Eignung als Verdünnungsmittel wurde ein Puls der Reaktionsgase Propylen, Ammoniak und Sauerstoff im Verhältnis 1:1:1,5

(wie bei der Reaktion) über die Testsubstanz geschickt.

Die Anfangsmengen der Gase betrugen etwa: Propylen:

150 M; Ammoniak 150 M; Sauerstoff: 225 M. Diese Mengen mußten wiedergefunden werden, wenn keine Oxydation von Propylen oder Ammoniak auftritt und Ammoniak auch nicht adsorbiert wird.

Die bei den einzelnen Testsubstanzen noch gefundenen Mengen an Ammoniak und das durch Oxydation von Propylen entstandene Kohlendioxid werden im folgenden aufgeführt.

Zum Teil wurde bei mehreren Temperaturen gearbeitet.

a) SiO_2 fein, vorher 1/2 Std. auf 900°C erhitzt.

$T = 300^\circ\text{C}$: CO_2 : 20 - 30 M; NH_3 : 60 - 70 M.

b) Al_2O_3 , vorher 1/2 Std. auf 900°C erhitzt

$T = 300^\circ\text{C}$; CO_2 : 20 M; NH_3 : 20 M.

c) CaO : $T = 150^\circ\text{C}$; NH_3 : 30 M.

d) MgO : $T = 150^\circ\text{C}$; NH_3 : 60 M

$T = 450^\circ\text{C}$; CO_2 : 0 M; NH_3 : 60 M.

Da die Zersetzungstemperatur von MgCO_3 um 400°C liegt, erfolgt zumindest teilweise Umsatz des MgO zu MgCO_3 .

e) ZnO : $T = 450^\circ\text{C}$; CO_2 : 25 M; NH_3 : 40 M.

f) Bentonit-Erde, Typ 1 (Fa. Roth):

$T = 150^\circ\text{C}$; NH_3 : 0 M

$T = 450^\circ\text{C}$; CO_2 : 20 M; NH_3 : 20 M.

g) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $T = 150^\circ\text{C}$; NH_3 : 70 M

$T = 450^\circ\text{C}$; NH_3 : 75 M; CO_2 : 20 - 30 M.

h) Kieselgur: $T = 150^\circ\text{C}$; NH_3 : 50 M

$T = 450^\circ\text{C}$; CO_2 : 20 M; NH_3 : 50 M

i) Asbest: $T = 150^\circ\text{C}$; NH_3 : 20 M.

k) Grünkorn (Schleifmittel; Hauptbestandteil SiC):

$T = 150^\circ\text{C}$; NH_3 : 110 M

$T = 300^\circ\text{C}$; NH_3 : 120 M

$T = 450^\circ\text{C}$; CO_2 : 10 M; NH_3 : 100 M.

Grünkorn ist also als Verdünnungsmittel geeignet, wenn die geringe Oxydation von Ammoniak und Propylen bei der Auswertung berücksichtigt wird.

Da bei den Versuchen mit Katalysator die Gefahr bestand, daß kleine Körnchen des Katalysators oder des Verdünnungsmittels mitgerissen werden und dadurch die Versuchsergebnisse verfälschen, sollte vor und hinter den Katalysator immer eine kleine Schicht eines faserigen Materials gebracht werden. Dazu wurden getestet:

a) Glaswolle: $T = 150^\circ\text{C}$; NH_3 : 120 M

$T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$: NH_3 : 100 M; CO_2 : 50 M.

b) Quarzwolle: $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$: NH_3 : 120 M

$T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$: NH_3 : 120 M

$T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$: NH_3 : 120 M; CO_2 : wenig.

Der niedrigere Wert für Ammoniak resultiert aus der Peakverbreiterung durch die lockere Packung. Quarzwolle kann also verwendet werden.

Da in theoretischen Überlegungen zur Verdünnung eventuelle Störungen nicht erkannt werden können, wurden als Beweis, daß trotz Verdünnung die gleichen Versuchsergebnisse erzielt werden, folgende Experimente durchgeführt:

- a) 0,6 cm reiner Katalysator und 0,6 cm reiner Katalysator mit 0,9 cm Grünkorn verdünnt und
- b) 0,15 cm reiner Katalysator und 0,15 cm reiner Katalysator mit 1,35 cm Grünkorn verdünnt

wurden bezüglich der Produktmengen verglichen. Trotz einer beträchtlichen Vergrößerung des Leervolumens und damit der "Aufenthaltszeit" im Reaktor waren, die Produktmengen in a und in b die gleichen. Daraus folgt, daß die Versuchsergebnisse bei den drei verschiedenen Schichtdicken ins gleiche Diagramm gezeichnet werden können. Bei der größten Schichtdicke von 1,5 cm berechnete sich das Katalysatorvolumen zu 3 cm^3 . Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 ml/Min. betrug also die maximale Kontaktzeit 2 Sekunden.

6. Veränderung der Produktmenge mit der Schichtdicke

Zunächst wurden die für die drei Katalysatoren erhaltenen Produktmengen gegen die Katalysatorschichtdicke aufgetragen, wobei die Produktmengen für die einzelnen Produkte nach folgendem Verfahren umgerechnet wurden, um der Stöchiometrie zu genügen: Nach der Reaktion



wurde der M-Wert für Sauerstoff durch 1,5 und der für Wasser durch 3 dividiert. Die Nebenprodukte Kohlendioxid, Blausäure, Acetaldehyd, Acetonitril und Acrolein wurden auf Propylen bezogen, d.h. CO_2 und HCN wurden mit $1/3$ und Acetaldehyd und Acetonitril mit $2/3$ multipliziert und zur besseren Übersichtlichkeit in ein zweites Diagramm mit der verzehnfachten Skala aufgetragen. Unter diesen Voraussetzungen wurden die Diagramme 1 - 6 gezeichnet.

6. 1. Diskussion der Diagramme

Katalysator S:

Bei der Betrachtung des Diagrammes für die Hauptreaktion fällt sofort auf, daß die Reaktion im wesentlichen bei einer Schichtdicke von 0,4 cm abgeschlossen ist. Bemerkenswert ist weiter, daß die Kurve für Sauerstoff der für Ammoniak ähnlich ist. Die Kurve für $\text{S}_{\text{auerstoff}}$ läuft zwar in einen konstanten Wert von ca. 20 M aus, doch dürfte es sich hierbei hauptsächlich um Stickstoff und wenig Kohlenmonoxid handeln. Daraus wurde folgen, daß etwa 40 % des Ammoniaks zu wertlosem Stickstoff oxydiert werden.

Der schnelle Verbrauch von Sauerstoff und Ammoniak hat seine Ursache in der zunächst erfolgenden Sättigung des

Katalysators an den beiden Gasen.

Im Gegensatz zu den Kurven für Sauerstoff und Ammoniak fällt diejenige für Propylen wesentlich langsamer ab, wobei entsprechend der Abnahme an Propylen die Kurve für Acrylnitril (im folgenden als AN abgekürzt) ansteigt und bei einer Schichtdicke von 0,5 cm den Endwert von etwa 80 M AN erreicht. Ab der gleichen Schichtdicke fällt auch die Kurve für Propylen langsamer ab, was auf einen anderen Verbrauchsmechanismus hinweist.

Bei allen ablaufenden Reaktionen entsteht als Produkt mit der größten Menge Wasser. Bedingt durch weitere Oxydation der C₃-Kette müßte auch die entstandene Molmenge Wasser größer sein als das gebildete AN. Beim Katalysator S jedoch wird das Wasser adsorbiert, woraus eine starke Verbreiterung der Peaks resultiert. Eine bessere Auswertung kann nach folgender Formel erfolgen:

$$F = h \cdot (b_{0,15} + b_{0,85})/2$$

wobei $b_{0,15}$ und $b_{0,85}$ die Breite in 15 und 85 % der Höhe bedeutet. Diese Methode ist bei R. Kaiser⁽⁴⁰⁾ beschrieben und für asymmetrische Peaks empfohlen. Doch scheint sogar diese Methode bei den eigenen Experimenten nur grob gültig zu sein, da die Kurve für Wasser noch höher erwartet wird. Da Wasser bei allen Reaktionen entsteht, können aus dem Verlauf der Kurve ohnehin nur wenige Schlüsse gezogen werden, weshalb es bei den meisten Versuchen unbetrachtet bleiben soll.

Die Menge von 80 M an entstandenem AN beweist eine relativ niedrige Ausbeute - nur etwa die Hälfte des eingesetzten Propylens hat zu AN abreagiert. Dies bedarf näherer Erklärung.

Bezeichnung der Substanzen für die Diagramme 1-6:

○ = C_3H_6E , ● = NH_3E , □ = O_2, N_2, CO_E , ✕ = CO_2 , ■ = H_2O , ◇ = HCN ,
 X = Acrylnitril, ▲ = Acetaldehyd, Δ = Acrolein, ◆ = Acetonitril

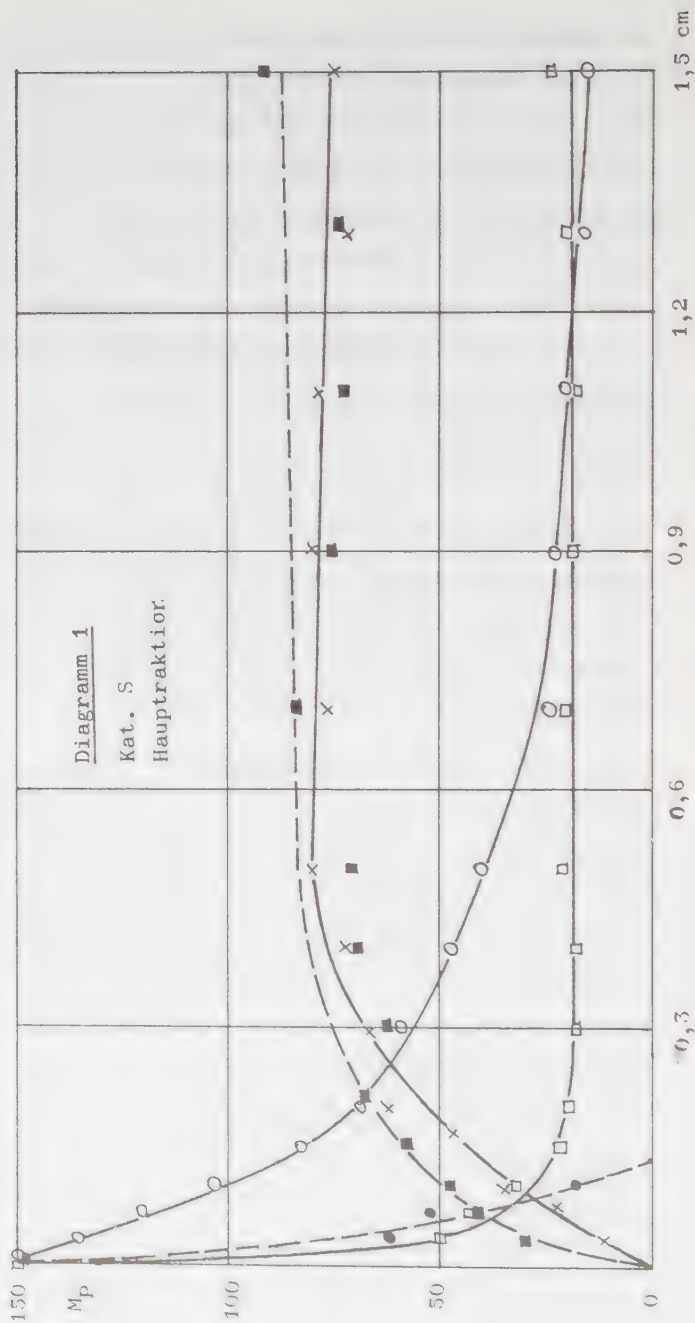
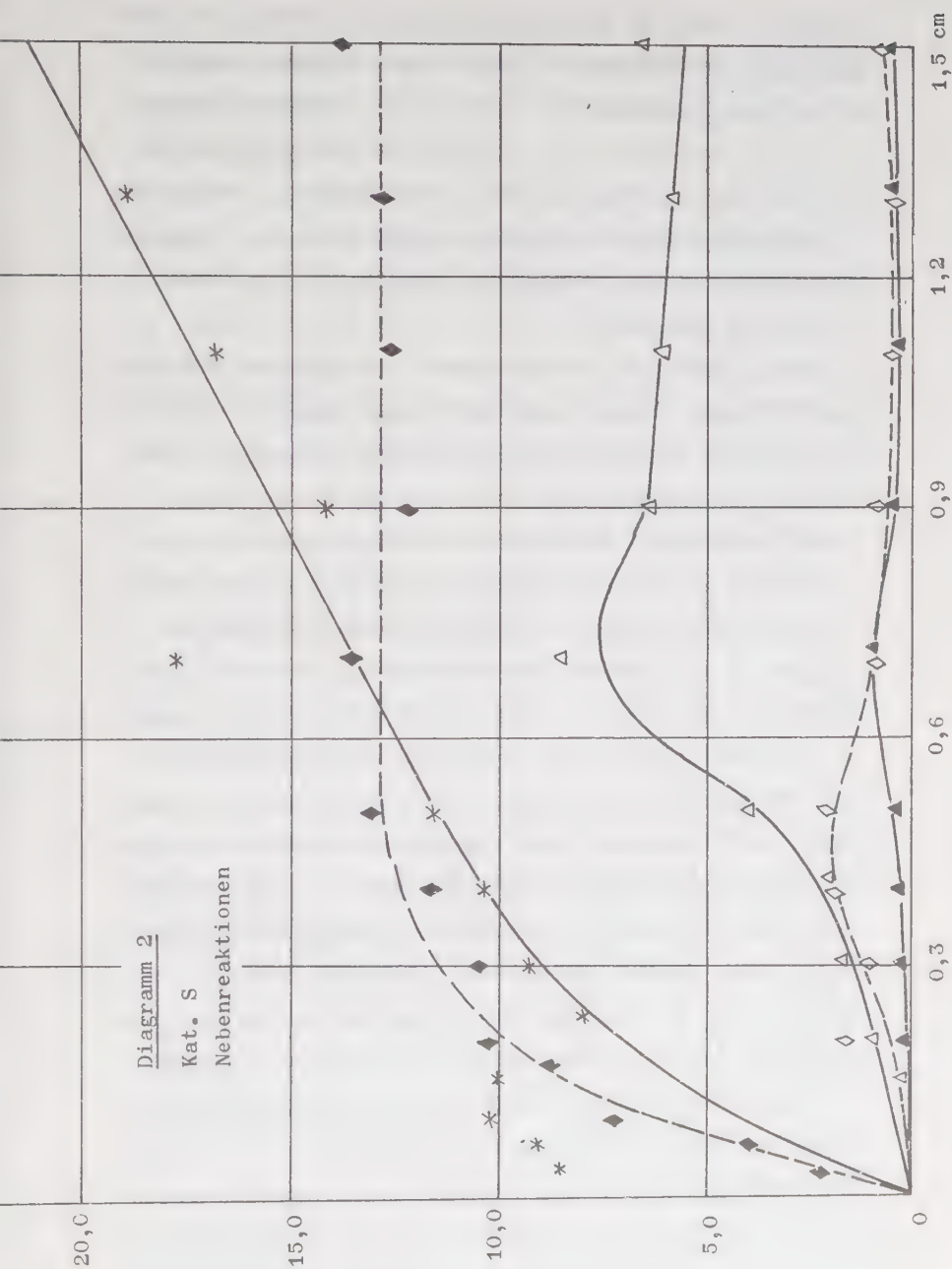


Diagramm 2
Kat. S
Nebenreaktionen



1. Die Ausbeute an AN hängt nicht nur von Propylen, sondern auch von Ammoniak ab. Da dieses am Katalysator in einer Konkurrenzreaktion oxydiert wird, begrenzt es dadurch die Ausbeute an AN. Propylen allein wird aber zu Acrolein oxydiert und so sollte eine kräftige Steigerung der Acroleinausbeute erwartet werden, wenn kein Ammoniak mehr vorhanden ist, wie es das Diagramm für die Nebenreaktionen beweist.

2. Darüber hinaus wird die Ausbeute an AN durch verschiedene Nebenreaktionen beschränkt, wozu einerseits die Totaloxydation von Propylen (ab ca. 0,7 cm ausschließlich für den Propylenverbrauch verantwortlich) und andererseits verschiedene Spaltungs- und Oxydationsreaktionen von instabilen Zwischenprodukten und Endprodukten zählen.

Diese verschieden verlaufenden Nebenreaktionen sind im Diagramm 2 dargestellt. Das Nebenprodukt mit dem größten Anteil ist das Kohlendioxid, dessen Kurve mit zunehmender Schichtdicke ständig ansteigt. Bei sehr kleinen Schichtdicken, unterhalb 0,2 cm, treten mehrmals erhöhte Werte an Kohlendioxid auf. Diese sind auf Grund des speziell für diesen Fall verwendeten Reaktors, der erhöhte Oxydation von Propylen verursacht, verständlich. Deshalb wird diesen Werten weniger Beachtung beigemessen.

Alle übrigen Kurven erreichen einen konstanten Wert, der für Acetonitril bei 13 M (9 % Ausbeute), für Acrolein bei 6,5 M (4,5 %) und bei Acetaldehyd und Blausäure bei etwa 1 M (0,6 %) liegt.

Nun zu den Nebenprodukten im einzelnen: Kohlendioxid:

Bei 1,5 cm Schichtdicke wird ein Wert von über 20 M erreicht, das sind etwa 14 % des eingesetzten Propylens.

Obwohl Sauerstoff, der zur Reaktion nötig ist, im Reaktionsgas nicht mehr vorhanden ist und deshalb dem Katalysator entnommen werden muß, steigt die Kurve für Kohlendioxid ständig an.

Die Kurve für Acetonitril ähnelt derjenigen für AN sehr stark; beide sind ab etwa 0,5 cm konstant. Auf diese Ähnlichkeit und die daraus resultierenden Folgerungen wird in einem späteren Kapitel eingegangen.

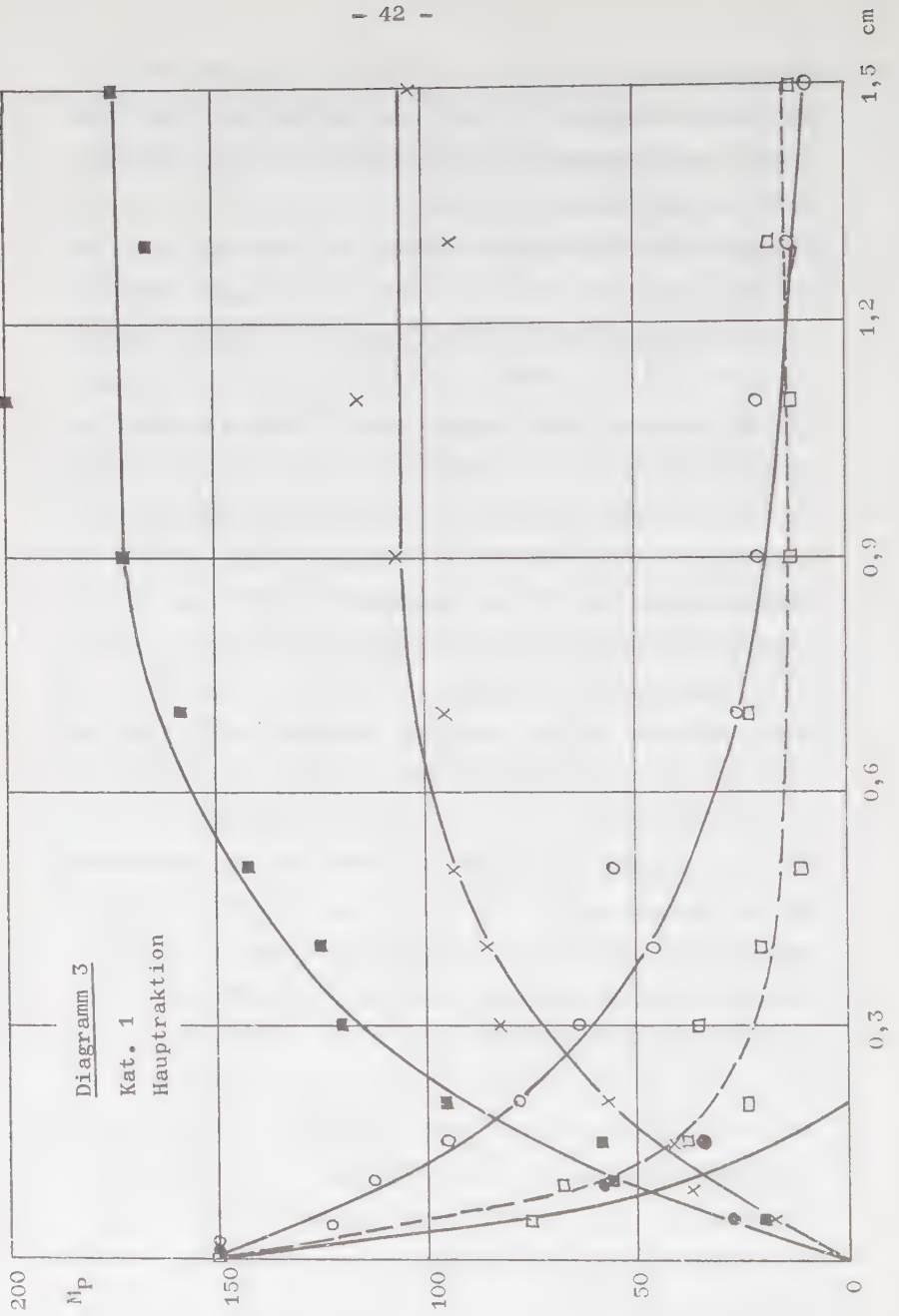
Für die übrigen drei Nebenprodukte (Blausäure, Acrolein und Acetaldehyd) ist auffallend, daß die entsprechenden Kurven mehr oder weniger stark ausgeprägte Maxima durchlaufen. Bei der Blausäure stimmt das Maximum mit dem Einmünden in den Endwert beim Acetonitril überein, woraus folgen würde, daß Blausäure und Acetonitril über eine im wesentlichen gleiche Bildungsreaktion entstehen, worauf ebenfalls später genauer eingegangen wird. Der Abfall der Kurve für Blausäure kann durch eine Oxydation der Blausäure oder ihrer Vorstufe erklärt werden.

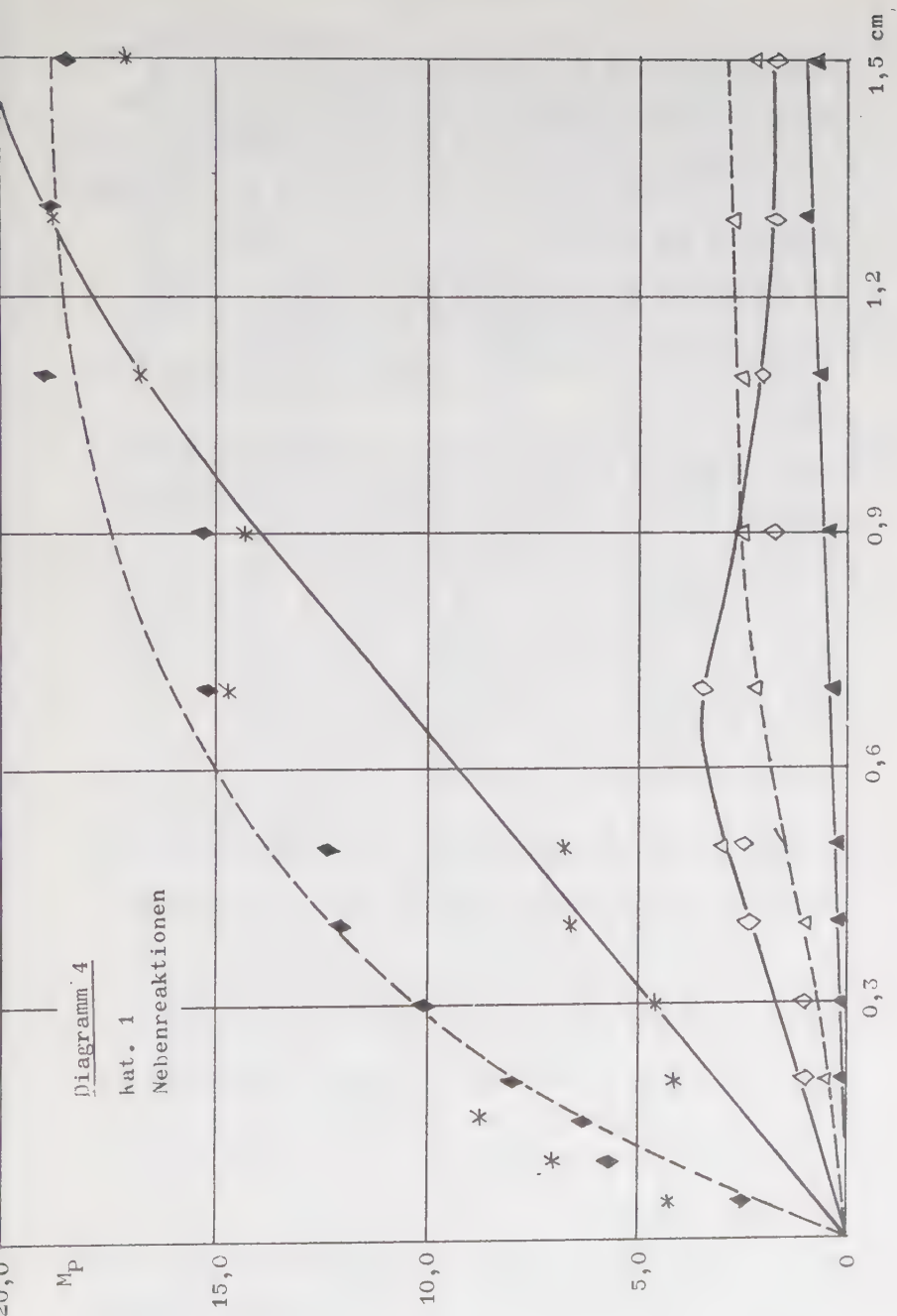
Wie die Versuche zeigen, können Acrolein und Acetaldehyd nur entstehen, wenn zuwenig Ammoniak zur Verfügung steht. Demzufolge treten beide Produkte erst dann stärker auf, wenn im Ausgangsgas kein Ammoniak mehr vorhanden ist.

Ihr Bildungsmaximum liegt bei einer Schichtdicke von etwa 0,7 cm. Der Verlauf beider Kurven ist auch sonst sehr ähnlich, was, wie bei AN und Acetonitril auf eine gemeinsame Entstehung hinweist. Das Absinken der gebildeten Mengen bei höheren Schichtdicken wird durch eine Oxydation erklärt.

Katalysator 1:

Wieder ähneln sich die Kurven für Sauerstoff und Ammoniak





stark, doch wird im Vergleich zum Katalysator S erst bei höheren Schichtdicken kein Ammoniak mehr gefunden und im Zusammenhang damit auch das konstante Niveau der Sauerstoffkurve später erreicht (0,5 statt 0,2 cm), welches außerdem um $1/3$ niedriger liegt. Dieser langsamere Abfall der Kurven für Sauerstoff und Ammoniak ist durch eine weniger starke Aufnahme des Katalysators bedingt, dessen Ursache die wesentlich geringere Oberfläche sein dürfte.

Wieder steigt die Bildung des AN entsprechend dem Verbrauch an Propylen, mit dem Unterschied jedoch, daß die Bildung an AN länger ansteigt und schließlich ein Niveau von 105 M erreicht, was ca. 30 % über dem des Katalysators S liegt. Die $1/3$ niedrigere Oxydation des Ammoniaks kommt also voll der AN-Steigerung zugute, wie auch die nur $1/3$ so große Produktion von Acrolein zeigt.

Die Wassermenge steigt praktisch bis zum Schluß an und erreicht bei 1,5 cm Schichtdicke einen Wert von 170 M (bezogen auf die Gesamtreaktion), liegt also um fast $2/3$ höher als die entstandene Menge an AN. Durch den größeren Anteil an Nebenreaktionen beim Katalysator S wäre ein noch höherer Wert erwartet worden als beim Katalysator 1, was aber bei jenem wegen der ungenauen Auswertung nicht gefunden werden konnte. Beim Katalysator 1 ebenso wie beim weiter unten besprochenen Katalysator 2 ist im Unterschied zum Katalysator S kaum Wasseradsorption festzustellen.

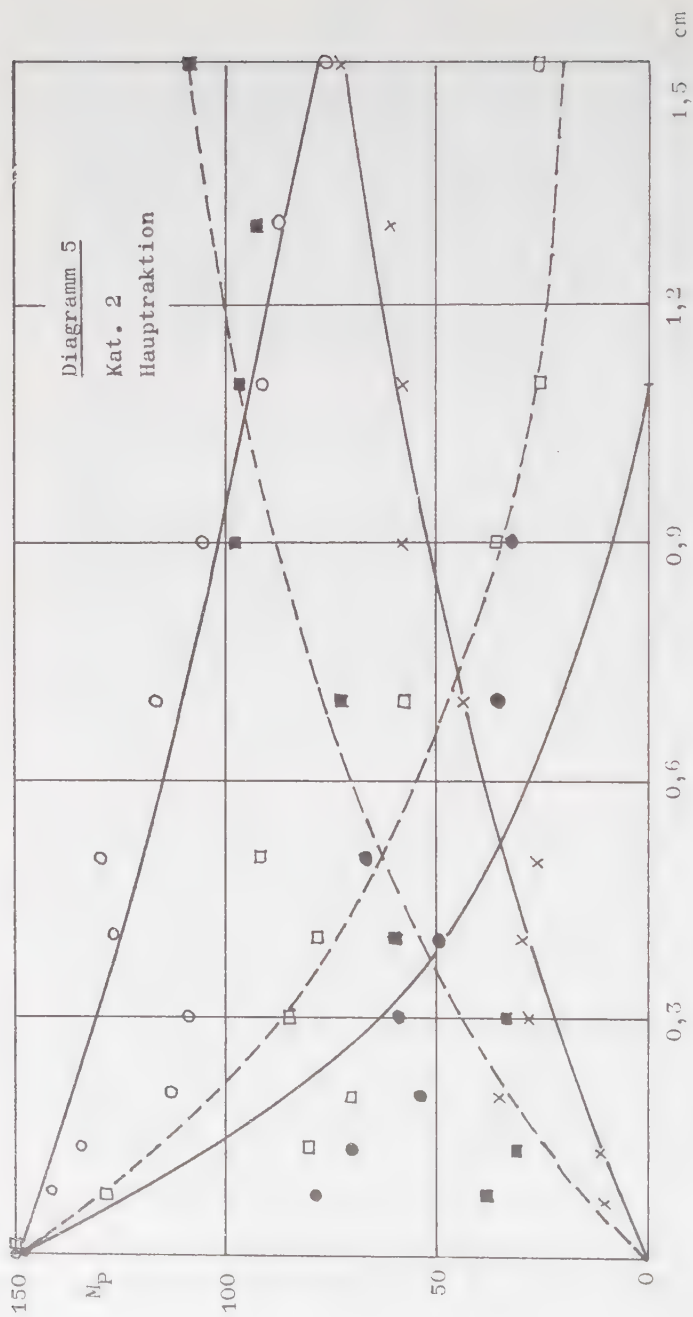
Nun zu den Nebenreaktionen. Wie beim Katalysator S steigt die Kohlendioxid-Produktion stetig und zu Beginn sogar fast geradlinig an, ist aber um etwa 20 % geringer. Die

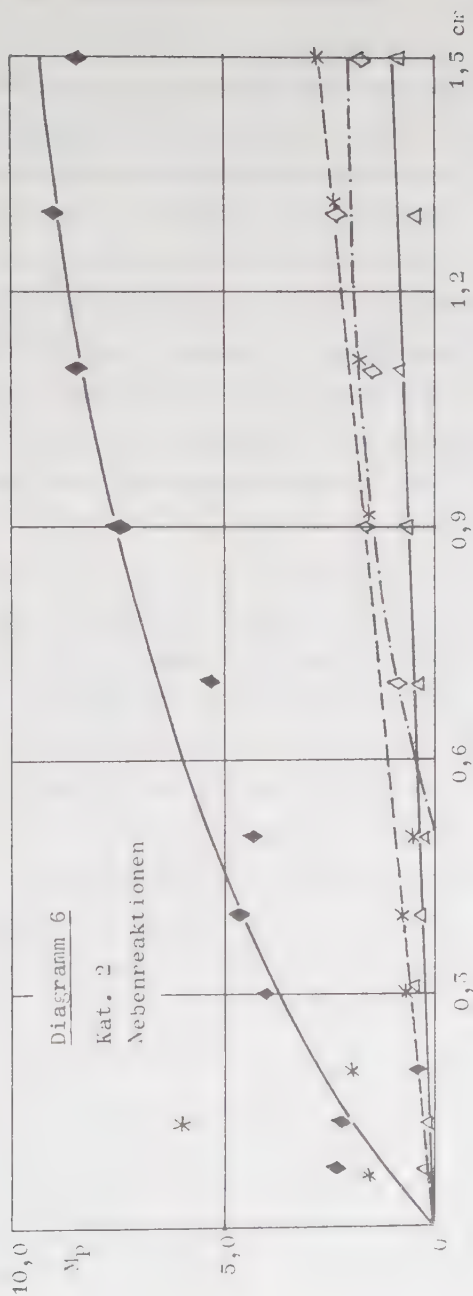
Kurve für Acetonitril steigt länger an als beim Katalysator S und erreicht erst ab 1,1 cm Schichtdicke ein konstantes Niveau. Wie der Katalysator S zeigt auch der Katalysator 1 für die Blausäurebildung ein Maximum, das aber, wie zu erwarten, erst später auftritt. Im Gegensatz zu Blausäure zeigen die Kurven für Acrolein und Acetaldehyd kein Maximum. Darüber hinaus sind die gebildeten Mengen an Acrolein und Acetaldehyd (für dieses zumindest am Anfang) wesentlich niedriger.

Zusammenfassend ist damit festzustellen, daß der Verlauf der Kurven für die Nebenprodukte bei den Katalysatoren S und 1 ähnlich ist. Die Kurven für AN und Acetonitril einerseits und für Acrolein und Acetaldehyd andererseits verlaufen entsprechend. Die Blausäure-Produktion hat ein Maximum. Außerdem steigt die Kohlendioxidbildung bei beiden Katalysatoren ständig an, beim Katalysator 1 allerdings im gesamten Verlauf etwas langsamer.

Katalysator 2:

Charakteristisch für diesen Katalysator ist seine geringe Aktivität, was auf Grund der geringen Oberfläche des durch Schmelzreaktion hergestellten Katalysators verständlich ist. Wieder ist der Verbrauch von Sauerstoff und Ammoniak deutlich schneller als der von Propylen; Ammoniak wird erst ab einer Schichtdicke von 1,1 cm nicht mehr im austretenden Reaktionsgemisch gefunden. Bei diesem Katalysator ist der Verlauf der Kurven für Ammoniak und Sauerstoff deutlich zu sehen: zuerst starker Abfall, bedingt durch Sättigung des Katalysators, dann Umbiegen in nahezu lineare Abnahme. Der Propylenverbrauch ist so langsam, daß bei 1,5 cm Schichtdicke erst die Hälfte verbraucht ist.





Entsprechend der Abnahme an Propylen ist der Anstieg der AN-Menge, der stetig bis zu etwa 75 M verläuft. Damit rückt die entstandene AN-Menge in den Bereich der bei den beiden anderen Katalysatoren gefundenen. Das Niveau der entstandenen Wassermenge liegt nur um etwa $1/3$ höher als das des AN, gegenüber $2/3$ beim Katalysator 1.

Da selbst bei den höchsten Schichtdicken mindestens die Hälfte des eingesetzten Propylens übrig bleibt, kann angenommen werden, daß die höchst mögliche Menge an Propylen abreagiert hat. Das würde aber bedeuten, daß praktisch alle Aktivitätszentren mit Propylen, Ammoniak (wie später gezeigt werden wird) oder deren unmittelbaren Reaktionsprodukten besetzt sind. Wenn aber die Aktivitätszentren belegt sind, ist es nicht möglich, daß einmal desorbierte Moleküle wieder adsorbiert und an den neuen Zentren weiteroxydiert werden. Daraus folgt weiter, daß der Katalysator 2 mit Abstand die wenigsten Nebenreaktionen zeigen muß, da die beiden anderen Katalysatoren wesentlich mehr Aktivitätszentren aufweisen, wie es aus der erhöhten Aktivität hervorgeht.

Dies kann durch weitere Betrachtung der Nebenprodukte bewiesen werden. Das einzige Nebenprodukt, das in grösserer Menge entsteht, ist das Acetonitril, dessen Kurve wieder analog zu der von AN ansteigt. Alle übrigen Nebenprodukte sind in sehr geringer Menge vorhanden, im Bereich bis etwa 1 %, bezogen auf Propylen, wie es nach dem oben gesagten zu erwarten war. Blausäure kann überhaupt erst ab einer Schichtdicke von 0,7 cm gemessen werden, Acetaldehyd überhaupt nicht. Besonders auf-

fallend ist, daß die entstandene Menge an Kohlendioxid nur etwa 10 % der bei den beiden anderen Katalysatoren gefundenen Menge beträgt und damit mengenmäßig etwa der Blausäure entspricht.

Als Spaltprodukte der Oxydation von Propylen werden also nur Acetonitril, Kohlendioxid und Blausäure gefunden. Vergleicht man dazu die effektiv (nicht auf Propylen bezogene) Menge an Acetonitril mit der Summe der effektiven Mengen an Kohlendioxid und Blausäure, so erkennt man, daß die entsprechenden Mengen gut übereinstimmen. Die gemessenen Mengen ab 0,9 cm Schichtdicke (davor ungenaue Messungen) zeigt die Tabelle 6, in der wieder AcetoN die entstandene Menge an Acetonitril bedeutet.

Tabelle 6: Vergleich der gebildeten Mengen von AcetoN mit der Summe von HCN und CO₂

Sch.d.	AcetoN	HCN	CO ₂	HCN + CO ₂
0,9	11,2	4,5	4,5	9,0
1,1	12,8	4,4	5,0	9,5
1,3	13,7	7,2	7,0	14,2
1,5	12,9	5,5	8,5	14,0

Das C₃-Skelett wird also in 2 Teile gespalten: ein C₂-Bruchstück, das immer zu Acetonitril oxydiert wird und ein C₁-Bruchstück. Wie die Tabelle 6 zeigt, werden aus diesem mit gleich großer Wahrscheinlichkeit CO₂ und HCN gebildet. Wie später genauer dargelegt wird, findet die Nitrilbildung mit adsorbiertem Ammoniak statt. Ist dieses noch vorhanden, so wird HCN gebildet, ist es das nicht, so erfolgt Totaloxydation des C₁-Bruchstücks zu CO₂.

6. 2. Zur Ordnung der Reaktion

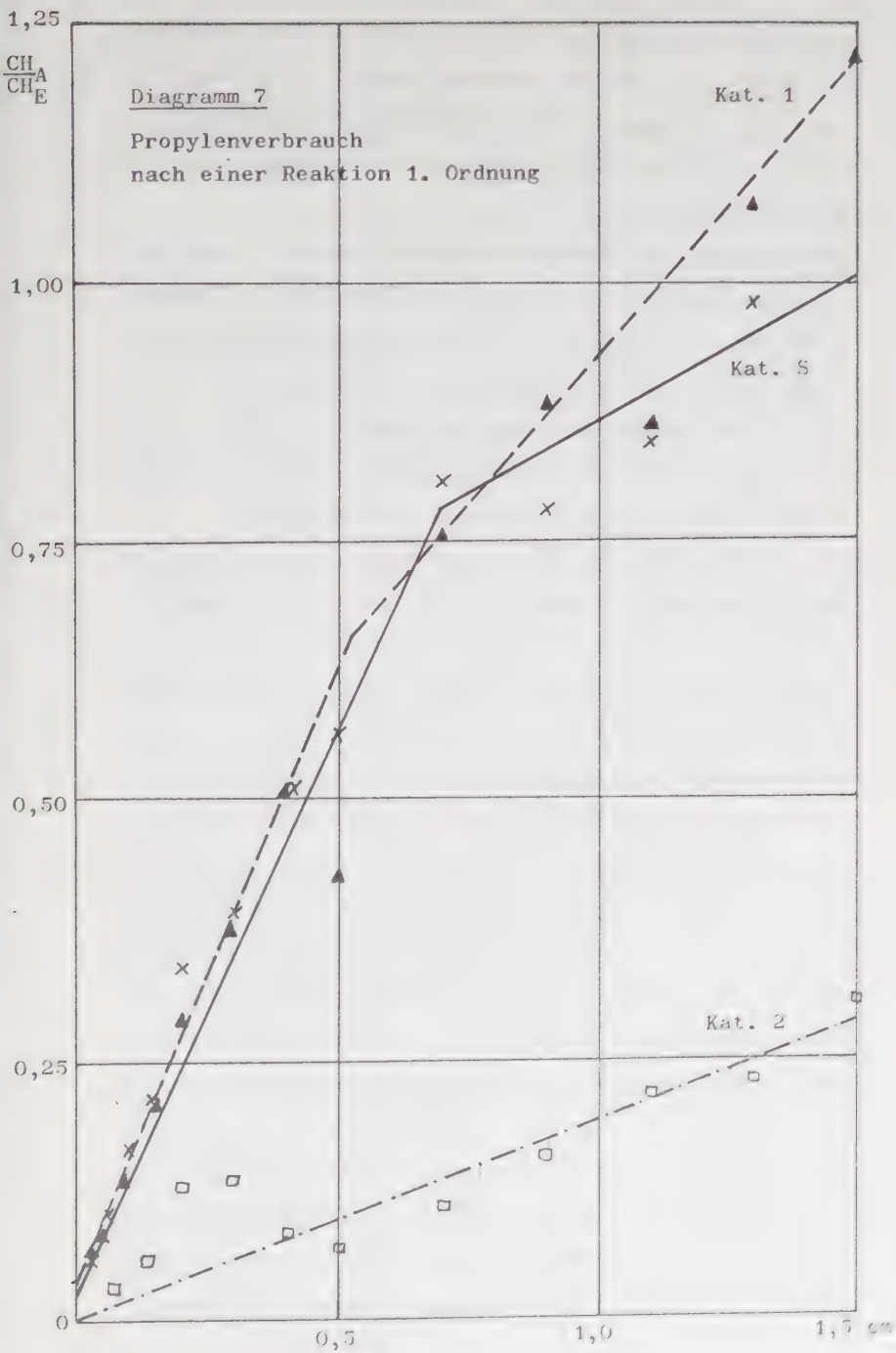
Um weiteren Aufschluß über die Kinetik und den Mechanismus zu erhalten, soll die Reaktion der AN-Synthese nach einer Reaktion 1. Ordnung berechnet werden, d.h. nur die Konzentration an Propylen wirkt sich auf die Geschwindigkeit der Reaktion aus. Da Sauerstoff schnell vom Katalysator aufgenommen wird, erwartet man keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion, bis Sauerstoff an der Oberfläche verbraucht ist. Genauso verhält es sich mit Ammoniak.

Wie die Diagramme 1 und 3 zeigen, reichen der beigemischte Sauerstoff und das beigemischte Ammoniak nicht zur Reaktion aus. Ist das Ammoniak verbraucht, so wird statt AN Acrolein gebildet. Ist auch der Sauerstoff an der Oberfläche der Katalysatoren verbraucht, so steht zur weiteren Oxydation noch der Sauerstoff des Katalysators zur Verfügung. Dessen Nachlieferung erfolgt allerdings wegen der Diffusion aus dem Inneren wesentlich langsamer. Unter diesen Annahmen müßte also die Geschwindigkeit des Propylenverbrauchs stark abnehmen, wenn an der Oberfläche kein Sauerstoff mehr vorhanden ist. Dies soll nun geprüft werden.

Für eine Reaktion 1. Ordnung erhält man für die Bildungsgeschwindigkeit $dc_x/dt = k_1(c_a - c_x)$ und integriert, mit der Randbedingung, daß bei $t = 0$ auch $c_x = 0$ war,

$$\ln c_a / (c_a - c_x) = k_1 t.$$

Wie bereits weiter oben, S. 31 f., bemerkt wurde, kann statt der Kontaktzeit die Schichtdicke d gesetzt werden. Da weiterhin die Ausgangsgase zu verschiedenen Produkten abreagieren, soll für $c_a - c_x$ der übriggebliebene



Bruchteil an Propylen gesetzt werden. In das Diagramm 7 wurden zur Prüfung der Gesetzmäßigkeit 1. Ordnung $\log C_3H_6A/C_3H_6E$ gegen die Schichtdicke aufgetragen. Wie das Diagramm zeigt, kann man die Katalysatoren in zwei Gruppen einteilen:

- a) Katalysator 2: Dieser Katalysator liefert eine Gerade. Er genügt also einer Gesetzmäßigkeit 1. Ordnung.
- b) Katalysatoren 1 und S: Für diese beiden Katalysatoren trifft die Gesetzmäßigkeit einer Reaktion 1. Ordnung nur bis zu einer Schichtdicke von etwa 0,5 cm zu. Bis zu dieser Schichtdicke ist sogar die Neigung der Geraden auffallenderweise etwa gleich.

Wie die Diagramme für die Hauptreaktion zeigen, wird ab 0,5 cm für den Katalysator 1 und ab 0,2 cm für den Katalysator S kein Sauerstoff mehr im austretenden Gas gefunden. Daraus würde also folgen, daß der Katalysator S seinen Sauerstoff leicht zur Reaktion abgeben kann. Beim Katalysator 2 dagegen ist Sauerstoff mindestens bis zu einer Schichtdicke von 0,9 cm im austretenden Gas zu finden.

Charakteristischerweise findet man bei 0,5 cm ein Abbiegen der Kurven in Richtung auf kleinere Geschwindigkeiten. Es scheint also bei Sauerstoffmangel Propylen nach einem anderen Mechanismus verbraucht zu werden, worauf auch der langsame Verbrauch des Propylens ab ca. 0,7 cm Schichtdicke für die Katalysatoren 1 und S hinweist. Die gefundenen Resultate sind also in Übereinstimmung mit der auf S. 50 aufgestellten Theorie.

Wie aus den Diagrammen für die Nebenreaktionen hervorgeht, wird Propylen bei Sauerstoffmangel vollständig

zu Kohlendioxid oxydiert. Weitere Einzelheiten hierzu folgen später.

6. 3. Zur Beteiligung des Sauerstoffs an der Reaktion

Wie bereits auf S. 29 dargelegt, wird beim Aufheizen des Katalysators auf die Versuchstemperatur von 450 °C und dem anschließenden Erreichen der Nulllinie (was insgesamt ca. 2 Std. dauert) Sauerstoff von den Katalysatoren abgegeben. Der Katalysator liegt also vor dem Überleiten des ersten Reaktionspulses reduziert vor.

Wird nun der erste Reaktionspuls über den Katalysator geschickt, so wird dieser durch den beigemischten Sauerstoff reoxydiert. Wird darüber hinaus sogar im austretenden Gasgemisch noch Sauerstoff gefunden, so kann man annehmen, daß der Katalysator hanezu vollständig reoxydiert wurde. Praktisch gleichzeitig beginnt aber wieder von neuem die Desorption des locker an der Oberfläche gebundenen Sauerstoffs, wie es durch das langsame Abfallen der Nulllinie innerhalb eines Versuchs bewiesen wird.

Wie ebenfalls auf S. 29 bemerkt, wurde zur Erhöhung der Genauigkeit der Auswertung jeder Versuch dreimal hintereinander ausgeführt.

Dabei traten jedoch auch systematische Änderungen auf. Beim Sauerstoff war der im ersten Versuch gemessene Peak wesentlich kleiner wie der im dritten Versuch, der Peak des zweiten Versuchs aber nur wenig kleiner. Daraus folgt, daß im wesentlichen der im ersten Versuch aufgenommene Sauerstoff zum Teil zur Reoxydation des Katalysators verwendet wurde. Näherungsweise kann dabei die Differenz der übrig gebliebenen Mengen an Sauerstoff

des ersten und des dritten Versuchs als zur Reoxydation des Katalysators verwendeter Sauerstoff angenommen werden.

Die auf diese Weise berechneten Werte sind, solange noch Sauerstoff im austretenden Gemisch vorhanden war, in die Tabelle 7 eingetragen.

Tabelle 7: Zur Reoxydation der Katalysatoren verwendeter Sauerstoff bei verschiedenen Schichtdicken

Sch.d. [cm]	Kat. 1	Kat. S	Kat. 2
0,03	-	84	-
0,06	58	60	41
0,10	40	44	-
0,15	45	24	61
0,20	32	-	67
0,30	23	-	76
0,40	-	-	63
0,50	-	-	67
0,70	-	-	68
0,90	-	-	51
1,10	-	-	33

Da mit steigender Schichtdicke steigende Mengen an Sauerstoff desorbiert werden, müßten die Werte zuerst proportional zur Schichtdicke steigen und dann ab einem Schnittpunkt sinken, an dem bei den einzelnen Versuchen nicht mehr genug Sauerstoff in einem Puls zur Reoxydation zur Verfügung steht.

Sauerstoff wird aber auch zur Reaktion verbraucht. Da die aktiven Katalysatoren 1 und S bereits bei kleinen Schichtdicken viel Sauerstoff zur Reaktion verbrauchen, befindet sich das Maximum bei diesen Katalysatoren be-

reits bei der kleinsten Schichtdicke. Nur beim Katalysator 2 tritt es deutlich bei einer Schichtdicke von 0,3 cm auf. Beim Katalysator 1 und beim Katalysator S werden als maximale Werte näherungsweise die der niedrigsten Schichtdicke angenommen.

Bezieht man alle Werte auf eine Menge von 1 g, so erhält man:

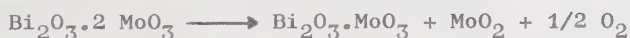
Katalysator 1: 165 M

Katalysator 2: 28 M

Katalysator S: 930 M.

Betrachtet man die Werte, so erkennt man, daß relativ viel Sauerstoff desorbiert werden kann.

Geht man von der Reduzierbarkeit der Katalysatoren nach folgenden Gleichungen aus⁽¹³⁾:



so können pro $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ MoO}_3$ 2 1/2 O_2 verbraucht werden.

Einen Vergleich dieser Molzahlen für die entsprechenden Katalysatoren gibt die Tabelle 8, wobei beim Katalysator S der Träger mitberücksichtigt werden muß.

Tabelle 8: Vergleich des Gesamtsauerstoffs mit der desorbierten Menge

Kat.	O ₂ ges. [M]	O ₂ des. [M]	Reduziert
1	33.000	165	0,5 %
2	35.000	28	0,1 %
S	18.600	930	5,0 %

Wie zu erwarten, ist nach dieser Tabelle der Katalysator S am stärksten reduziert. Der Grund liegt mit grosser Wahrscheinlichkeit in der um zwei Zehnerpotenzen größeren Oberfläche dieses Trägerkatalysators. Die aus reinem Bi-Mo-Oxid bestehenden Katalysatoren sind zu

weniger als einem Prozent reduziert.

Ein Zerfall des Bi-Mo-Oxids nach der ersten der obigen Gleichungen kann wahrscheinlich leicht erfolgen, wie ein Versuch von Trifiro et al.⁽³⁶⁾ ergab. Danach wird beim Erhitzen von $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{MoO}_3$ im Vakuum MoO_3 aus dem aktiven Bestandteil abgegeben, der sich zu $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ umbildet. Der Sauerstoff aus diesem Zerfall dürfte also am leichtesten verfügbar sein.

Im Vergleich mit den obigen Werten für die Desorption fanden Peacock et al.⁽³⁷⁾ und Sancier et al.⁽⁴²⁾, daß die von ihnen verwendeten Trägerkatalysatoren unter den Reaktionsbedingungen zu etwa 10 % reduziert waren; der Wert liegt damit in der gleichen Größenordnung wie der oben bestimmte.

Auf solch eine teilweise reduzierte Oberfläche trifft also ein Gaspuls aus den drei Komponenten Propylen, Ammoniak und Sauerstoff auf. Zu Beginn findet sich eine hohe Konzentration an allen drei Komponenten. Bald aber tritt eine Verarmung an Sauerstoff und Ammoniak auf, wie es die Diagramme 1, 3 und 5 zeigen. Der Sauerstoff wird dabei zur Reoxydation der reduzierten Zentren verwendet und gleichzeitig findet eine schnelle Adsorption von Ammoniak an den aktiven Zentren statt, worüber später noch genauer gesprochen werden muß.

Daß bei der Desorption der beweglichste Sauerstoff desorbiert wird, ist verständlich. Daraus folgt aber, daß der bei der Reoxydation eingeführte Sauerstoff (der sich bevorzugt an der Oberfläche der Katalysatoren befindet) leicht zur Reaktion herangezogen werden kann.

Bei Experimenten, die später noch genauer besprochen

werden, wurde festgestellt, daß Propylen sehr schwer zu AN oxydiert werden kann, wenn kein Sauerstoff mehr im austretenden Gas vorhanden ist. Ein anderes Experiment, bei dem zuerst Ammoniak am Katalysator adsorbiert wurde, ergab, daß beim Überleiten von Propylen nur wesentlich weniger AN gebildet wird, als beim Überleiten von Propylen und Sauerstoff. Für diese Versuche gibt es zwei-
erlei Möglichkeiten der Erklärung:

- a) Sauerstoff aus der Gasphase ist zur Reaktion erforderlich und
- b) die Geschwindigkeit der Reaktion ist ohne Sauerstoff kleiner.

Letzteres geht aus Versuchen von Keulks et al.⁽³²⁾ und Aykan⁽¹³⁾ hervor, womit die Erklärung b) wesentlich wahrscheinlicher wird. Nach Burlamacchi et al.⁽⁴⁶⁾ kommt der Sauerstoff zur Reaktion aus dem Inneren des Katalysators und wird im Gleichgewicht mit Sauerstoff aus dem Gas ersetzt. Daß der Sauerstoff zur Reaktion dem Katalysator entnommen wird, wurde durch weitere Arbeiten eindeutig bewiesen:

Keulks et al.⁽⁴⁴⁾ führten Experimente mit $^{18}\text{O}_2$ durch. Sie stellten fest, daß Sauerstoff schneller als Propylen aus der Gasphase entfernt wird, wie es in dieser Arbeit bestätigt werden konnte. Im Gegensatz zu Austauschversuchen ($^{18}\text{O}_2 + ^{16}\text{O}_2 \rightleftharpoons 2 ^{16}\text{O}^{18}\text{O}$), bei denen keine Chemisorption erfolgt, und die deshalb erfolglos verlaufen, ist bei der Oxydation von Propylen Sauerstoffaustausch möglich. Daraus folgt, daß Propylen nötig ist, damit Sauerstoff reaktiv werden kann. Diese Ergebnisse von Keulks et al. bestätigten Peacock et al.⁽³⁷⁾. Ihrer

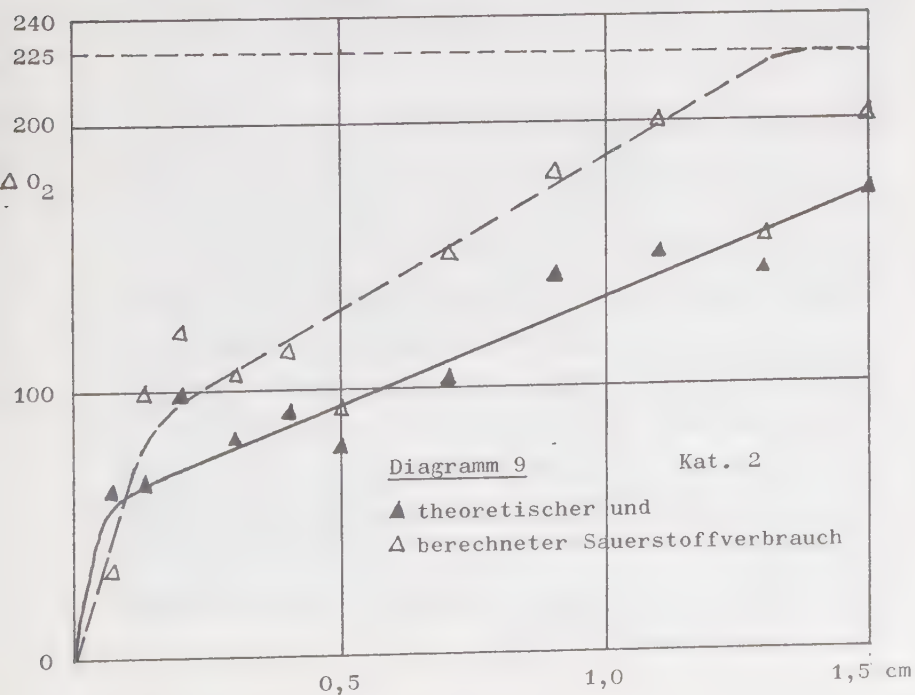
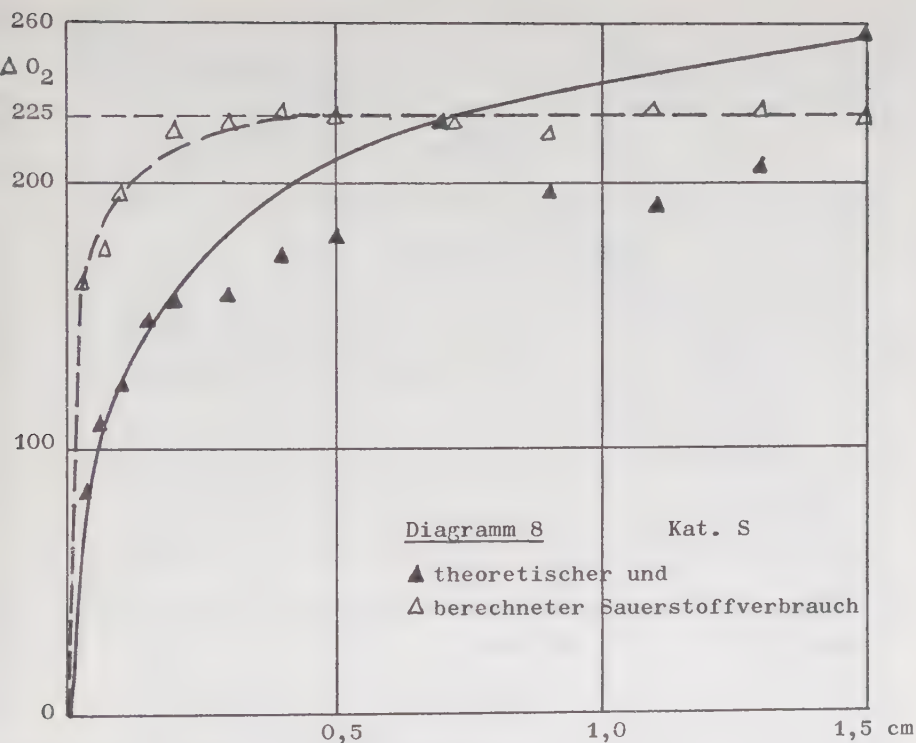
Meinung nach erscheint es wahrscheinlich, daß bei reduzierten Katalysatoren die Geschwindigkeit der Oxydation von Propylen von der Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs an die Oberfläche begrenzt wird. Alle diese Versuche ergeben also, daß der Sauerstoff, der an der Reaktion beteiligt ist, aus dem Katalysator stammt.

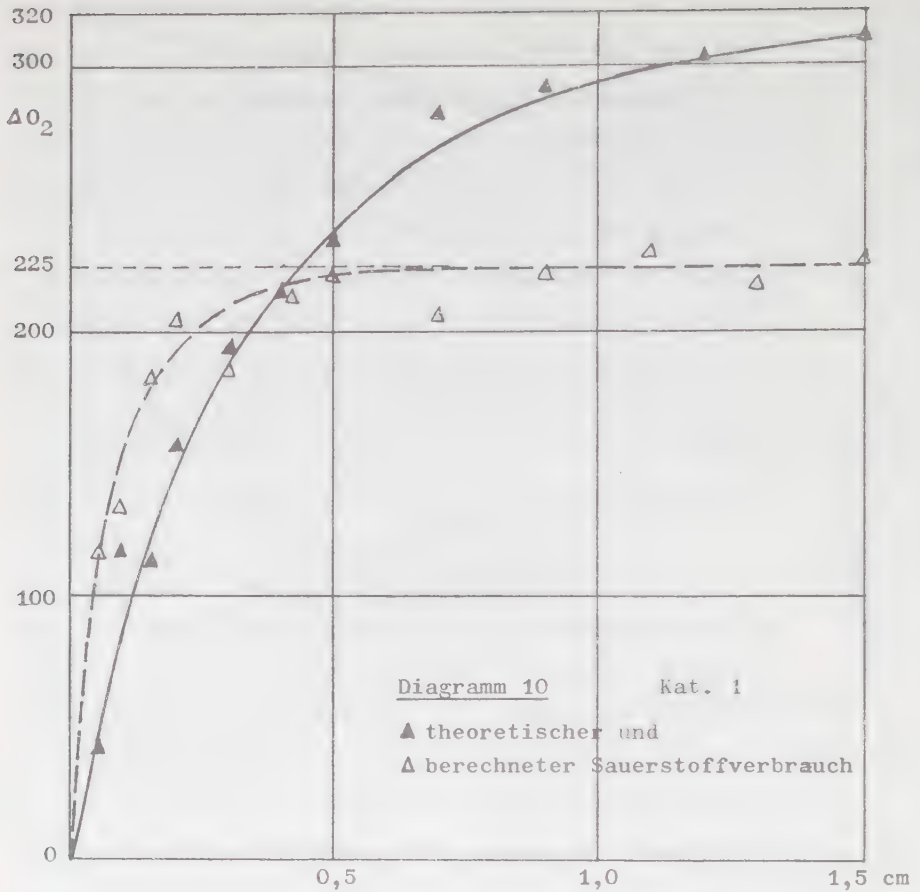
Ab welchen Schichtdicken und in welchem Ausmaß dies bei den in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren erfolgt, zeigen die folgenden Berechnungen. Dabei ist zu beachten, daß es sich hier um die Mittelwerte aus den drei Experimenten handelt, während die Desorption aus dem Unterschied der drei Experimente berechnet wurde.

Die Menge des insgesamt verbrauchten Sauerstoffs kann durch Addition der entstandenen Mengen von Kohlendioxid, Wasser und Acrolein erhalten werden, wobei die Werte für Acrolein und Wasser mit $1/2$ zu multiplizieren sind. Diesem berechneten kann man den beobachteten Wert des Sauerstoffverbrauchs (Differenz zwischen Anfangs- und Endmenge) gegenüberstellen. Dies ist in den Diagrammen 8 - 10 geschehen. Die eingesetzte Sauerstoffmenge wurde schwach gestrichelt eingezeichnet.

Bei allen drei Katalysatoren fällt auf, daß die beobachtete Kurve über der berechneten liegt, solange genug Sauerstoff im Reaktionspuls vorhanden ist. Dies weist auf eine übermäßige Aufnahme des Katalysators hin, die wegen der vorausgegangenen Desorption stattfindet.

Nach dem Diagramm 10 wird dem Katalysator 1 ab etwa 0,5 cm Schichtdicke Sauerstoff entnommen, dem Katalysator S dagegen nach dem Diagramm 8 erst ab 0,7 cm. Dieser Wert erscheint jedoch falsch, da nach dem Diagramm





1 die Kurve für Sauerstoff ab etwa 0,2 cm konstant ist. Etwa ab hier muß also dem Katalysator S Sauerstoff entnommen werden, da auch die entsprechenden Punkte beim Katalysator 1 identisch sind. Der Fehler resultiert mit großer Wahrscheinlichkeit aus der zu niedrig berechneten Wassermenge, siehe S. 57. Das Diagramm für den Katalysator 2 zeigt, daß bis zu den höchsten Schichtdicken genügend Sauerstoff an der Oberfläche zur Reaktion vorhanden ist.

Soweit die Berechnungen zur Menge des verbrauchten Sau-

erstoffs. Wie die Berechnungen für den Katalysator 1 zeigen, werden diesem bei der höchsten Schichtdicke von 1,5 cm immerhin 100 M Sauerstoff entnommen.

Damit stellt sich die Frage, wieviel Sauerstoff dem Katalysator leicht entnommen werden kann, ohne daß große Aktivitätsverluste eintreten. In meiner Diplomarbeit wurden sog. O_k -Werte berechnet, die den leicht verfügbaren Sauerstoff angeben. Diese betrugen für den Katalysator 1 45 M/g, für den Katalysator 2 33 M/g und für den Katalysator S 200 M/g. Nach Murakami et al.⁽⁴⁷⁾ sind an der Oberfläche weniger als $3,3 \mu\text{Mol}$, das sind 33 M, pro Gramm Katalysator verfügbar. Die totale Sauerstoffmenge an der Oberfläche beträgt 500 M/g. Nach Schuit et al.⁽⁴¹⁾ kann an sog. O_B -Zentren, siehe Kap. 8, $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ Sauerstoff adsorbiert werden, wenn der Katalysator vorher auf 400°C geheizt wurde; $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ entsprechen 45 M/g. Beide Werte liegen damit im Bereich der in der Diplomarbeit gefundenen.

Vergleicht man weiter die O_k -Werte mit den pro Gramm des Katalysators desorbierten Mengen Sauerstoff, wie es in der Tabelle 9 geschehen ist, so sieht man, daß die Werte für den Katalysator 2 gut übereinstimmen, was wegen der dichten Struktur des durch Schmelzreaktion hergestellten Katalysators verständlich ist. Die beiden anderen Katalysatoren können wegen der weniger kristallinen Struktur mehr desorbieren.

Tabelle 9: Vergleich
des leicht verfügbaren
mit dem desorbierten
Sauerstoff

Kat.	O_k	$O_{\text{des.}}$
1	45	165
2	33	28
S	200	930

Wie aus einem Vergleich der Zahlen für den leicht verfügbaren mit dem gesamt verfügbaren Sauerstoff (siehe Tab. 8, S. 55) hervorgeht, ist es zunächst nur ein Bruchteil des Sauerstoffs (unter 1 %), der für die Reaktion zur Verfügung steht.

6. 4. Zur Adsorption von Ammoniak während der AN-Synthese

Wie bereits in den Vorbemerkungen zu den Experimenten dargelegt wurde, wird Ammoniak zum Teil beträchtlich an den Katalysatoren adsorbiert. In welchem Ausmaß dies unter den Reaktionsbedingungen der Fall ist, soll im folgenden berechnet werden.

Dabei ergibt sich sofort die Schwierigkeit, die entstandene Menge Stickstoff zu bestimmen. Dieser wird ja in der Porapak-Q-Kolonnen nicht von Sauerstoff und Kohlenmonoxid getrennt. Unter der Annahme, daß bei höheren Schichtdicken bei allen drei Katalysatoren der Peak nur aus Stickstoff und wenig Kohlenmonoxid besteht, wie es aus der Konstanz der Werte und den kleinen Unterschieden innerhalb der drei Versuche zu erwarten ist, sollen die Werte einer für die niedrigeren Schichtdicken abgeschätzten Kurve in die Berechnungen des "unerklärlich verschwundenen Ammoniaks" einbezogen werden.

Daß die Annahme einer relativ geringen Ausbeute an Kohlenmonoxid berechtigt ist, beweisen Literaturangaben^(8,19), nach denen Kohlenmonoxid nur in etwa 3 % Ausbeute entsteht, Ammoniak aber in den Experimenten zu etwa 30 % oxydiert wird. Außer Stickstoff sind folgende Produkte zu berücksichtigen: AN, Acetonitril, Blausäure und nicht umgesetztes Ammoniak. Wenn man die entstandene Menge Stickstoffs wegen der Stöchiometrie mit 2 multipliziert,

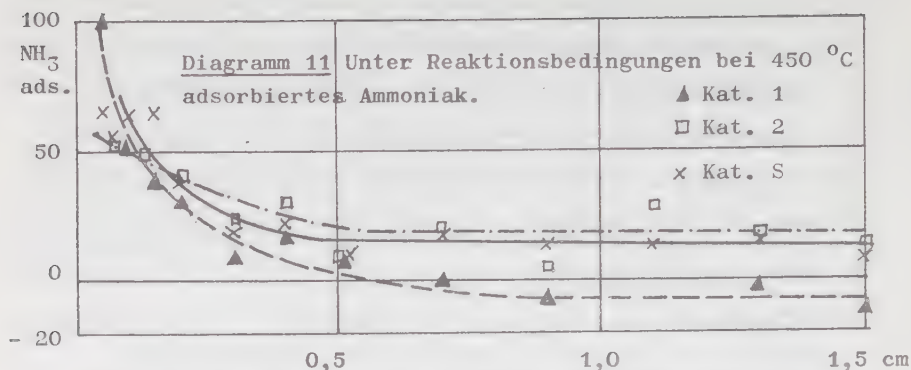
die Mengen der übrigen stickstoffhaltigen Produkte hinzuaddiert und die Gesamtsumme von der Menge des eingesetzten Ammoniaks subtrahiert, so ergibt diese Differenz die Menge Ammoniak, die durchschnittlich in einem Versuch adsorbiert wurde. Die berechneten Werte sind in das Diagramm 11 eingezeichnet und zeigen für die einzelnen Katalysatoren folgendes:

Katalysator 1:

Im Gegensatz zu den beiden anderen Katalysatoren wird bei der niedrigsten Schichtdicke die größte Menge an Ammoniak adsorbiert, bei 0,05 cm sind es rund 100 M! Wieder im Gegensatz zu den beiden anderen Katalysatoren kann dieser Ammoniak vollständig verbraucht werden. Bei 0,9 cm Schichtdicke wird ein konstantes Niveau von ca. - 6 M erreicht. Bei diesem Wert dürfte es sich weniger um einen Fehler als vielmehr um die bei der obigen Berechnung nicht berücksichtigte Menge von Kohlenmonoxid handeln. Kohlenmonoxid würde also beim Katalysator 1 durch Oxydation von $6/3 = 2$ M Propylen entstehen, was nur etwas über 1 % des eingesetzten Propylens ausmacht. In Übereinstimmung mit der Kurve für das adsorbierte Ammoniak im Diagramm 11, die bei ca. 0,7 cm die Nulllinie unterschreitet, wird im Diagramm für die Hauptreaktion gefunden, daß ab 0,9 cm kei AN mehr gebildet wird.

Katalysator 2:

Wie zu erwarten war, adsorbiert dieser Katalysator bei kleinen Schichtdicken die kleinste Menge an Ammoniak, da er der am wenigsten aktive Katalysator ist. Bei 0,1 cm Schichtdicke liegt die Menge an verschwundenem



Ammoniak bei ca. 50 M und geht bis auf einen konstanten Wert von ca. 15 M ab 0,9 cm zurück. Dabei vollzieht sich diese Abnahme wesentlich langsamer als bei den beiden anderen Katalysatoren, was einen langsameren Verbrauch des Ammoniaks bedeutet. Außerdem bleibt dieser bis zu den höchsten Schichtdicken in geringem Maß adsorbiert. Ob dieses adsorbierte Ammoniak noch zur Reaktion zur Verfügung steht, kann nicht gesagt werden, doch ist es, zumindest zum Teil, wahrscheinlich.

Katalysator S:

Dieser zeigt am Anfang nur die zweithöchste Menge an unerklärlich verschwundenem Ammoniak, was auf eine von Beginn an starke Oxydation des Ammoniaks hinweist, da wegen der großen Oberfläche wesentlich größere Adsorption erwartet worden wäre. Bei ca. 0,1 cm Schichtdicke werden ca. 65 M Ammoniak adsorbiert. Diese werden wesentlich schneller als beim Katalysator 2 verbraucht. Auch der Katalysator S erreicht ein konstantes Niveau, das bei ca. 12 M liegt und schon ab 0,5 cm Schichtdicke gefunden wird. Im Gegensatz zum Katalysator 2 kann sicher gesagt werden, daß dieses Ammoniak nicht mehr zur Syn-

these zu AN zur Verfügung steht, da bereits ab 0,4 cm Schichtdicke ein konstantes Niveau erreicht ist. Dieses Ammoniak dürfte also an anderen Zentren adsorbiert sein. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die größten Mengen an "unerklärlich verschwundenem Ammoniak" bei kleinen Schichtdicken gefunden werden. Dort wird etwa die Hälfte des gesamten Ammoniaks adsorbiert. Mit steigender Schichtdicke nimmt diese Menge im wesentlichen zugunsten von zwei Konkurrenzreaktionen ab, nämlich der Synthese zu AN und der Oxydation zu Stickstoff. Diese beträgt im Schnitt 20 - 30 % des eingesetzten Ammoniaks, maximal bis etwa 40 %. Bei den Katalysatoren 2 und S bleibt bis zu den höchsten Schichtdicken eine kleine Menge Ammoniak adsorbiert, die beim Katalysator S sicher nicht, beim Katalysator 2 aber wahrscheinlich zum Teil zu einer Synthese zu AN zur Verfügung steht. Weiteren Aufschluß über die Adsorption und über die Beteiligung des Ammoniaks an der Reaktion werden spätere Versuche ergeben.

6. 5. Zur Bildung von Kohlendioxid

Wie bereits bemerkt, unterscheidet sich der Verlauf der Kohlendioxid-Entstehung von dem der übrigen Nebenprodukte. Die über oxydierte Zwischenstufen von Propylen entstehenden Produkte Acetonitril, Blausäure, Acrolein und Acetaldehyd bleiben bei höheren Schichtdicken in der entstandenen Menge etwa konstant. Im Gegensatz dazu steigt die entstandene Kohlendioxidmenge ständig weiter an. Besonders auffallend ist dabei der steile Anstieg für die Katalysatoren 1 und S. Diese liefern etwa übereinstimmende Mengen an Kohlendioxid, bei 1,5 cm Schicht-

dicke etwa 20 M, d.h. etwa 13 % bezogen auf Propylen. Damit ist Kohlendioxid beim Katalysator S das größte Nebenprodukt, beim Katalysator 1 ist es dem Acetonitril vergleichbar. Beim Katalysator 2 sind die entstandenen Kohlendioxidmengen wesentlich geringer und betragen bei 1,5 cm Schichtdicke etwa 2,6 M, d.h. etwa 1,7 %, bezogen auf Propylen. Das sind also nur ca. 10 % der Menge bei den beiden anderen Katalysatoren.

Wie auf S. 49 ausgeführt wurde, wird beim Katalysator 2 das ganze Kohlendioxid aus dem C_1 -Bruchstück der Spaltung des Propylens in ein C_1 - und ein C_2 -Bruchstück gebildet, wobei Kohlendioxid und Acetonitril in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Auch bei den Katalysatoren 1 und S stehen bei niedrigen Schichtdicken (siehe Diagramme 2 und 4) Kohlendioxid und Acetonitril in einem bestimmten Verhältnis, das aber ab ca. 0,2 cm für den Katalysator S und ab 0,4 cm für den Katalysator 1 zugunsten der Kohlendioxidbildung verschoben wird, also etwa ab den Schichtdicken, ab denen Sauerstoff an der Oberfläche knapp wird.

Diese Mehrproduktion an Kohlendioxid stammt aus der Totaloxydation von Propylen, wie durch die folgenden Berechnungen bewiesen wird.

Katalysator S: Eine Mehrproduktion an Kohlendioxid findet sich ab etwa 0,2 cm. Diese beträgt bei der höchsten Schichtdicke rund 17 M, d.h. etwa 10 % des Propylens werden vollständig oxydiert. Ab 0,7 cm, der Schichtdicke, ab der der Verbrauch von Propylen langsamer wird, werden noch rund 10 M Kohlendioxid (bezogen auf Propylen) gebildet. Dem stehen rund 12 M Propylen gegenüber,

die ab 0,7 cm noch verbraucht werden. Darüber hinaus zeigt das Diagramm 1, daß etwa 5 M AN oxydiert werden. Die Übereinstimmung (10 M CO₂ zu 17 M verbrauchtem Propylen und AN) ist nur mäßig, was aber wegen der großen Fehlerquellen verständlich ist.

Katalysator 1: Eine Mehrproduktion an Kohlendioxid findet sich ab etwa 0,4 cm; ab 0,7 bis 1,5 cm beträgt diese Menge rund 10 M (bezogen auf Propylen). Dem stehen ca. 16 M Propylen gegenüber, die noch verbraucht und ca. 6 M AN, die noch gebildet werden. Bei diesem Katalysator wurde also eine exakte Übereinstimmung gefunden.

Das mehr gefundene Kohlendioxid läßt sich beim Katalysator 1 vollständig auf eine Totaloxydation von Propylen zurückführen, während es beim Katalysator S zum Teil auch aus einer Oxydation des AN entsteht.

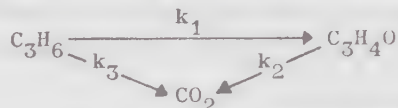
Zusammenfassend kann somit folgender Schluß gezogen werden: Will man möglichst wenig Kohlendioxid erhalten, so muß man immer mit ausreichendem Sauerstoff in der Gasphase arbeiten.

In Bezug auf die Kohlendioxidbildung wurden von anderen Autoren folgende Beobachtungen gemacht:

Nach Sampson und Shooter⁽⁵⁰⁾ wird Kohlendioxid aus Propylen und Acrolein über Parallel- und Folgereaktionen gebildet (wie es auch in dieser Arbeit gefunden wurde).

Keulks et al.⁽³²⁾ berichten, daß unter der Voraussetzung, daß Propylen mit überschüssigem Sauerstoff reagiert, alle Nebenprodukte der Oxydation von Propylen aus Acrolein oder der entsprechenden Vorstufe an der Oberfläche entstehen. Wenn zuwenig Sauerstoff vorhanden ist, kann Kohlendioxid direkt aus Propylen gebildet werden. Dies

bestätigten Peacock et al.⁽³⁷⁾. Adams et al.⁽¹⁰⁾ stellten folgendes Schema für die Bildung von Kohlendioxid auf:



Bei ihren Versuchen fanden sie folgende Verhältnisse für die Geschwindigkeitskonstanten: $k_3/k_1 = 0,10$ und $k_2/k_1 = 0,25$. Dieses Schema auf die Acrylnitrilsynthese angewandt bedeutet, daß ca. 10 % der Menge von AN + Acetonitril als Kohlendioxid gefunden werden müßten. Da umso mehr Kohlendioxid entsteht, je reduzierter der Katalysator vorliegt, wie es bei den Experimenten gefunden wurde, wird erwartet, daß dieses Verhältnis nur unter speziellen Bedingungen gefunden wird. Dies soll im folgenden geprüft werden.

Das Schema kann bei den Katalysatoren 1 und S nachgeprüft werden, wenn für Kohlendioxid die überproportional entstandene Menge und statt Acrolein AN + Acetonitril eingesetzt wird. Die berechneten Werte zeigt die Tabelle 11. Der Mittelwert beträgt für den Katalysator 1 8,3 % und für den Katalysator S 11,4 %. Nach den Erkenntnissen auf S. 66 f. wird beim Katalysator S Kohlendioxid auch durch Oxydation von AN gebildet, was den Wert für den Katalysator S etwas zu hoch ausfallen läßt. Obwohl das Verhältnis deutlich ansteigt, wird auch bei den Versuchen dieser Arbeit ein Wert um ca. 10 gefunden. Das Ansteigen der Werte erklärt sich daraus, daß bei höheren Schichtdicken kein AN und Acetonitril mehr gebildet werden, sondern an den reduzierten Katalysatoren hauptsächlich Totaloxydation erfolgt.

Werte von 10 treten erst dann auf, wenn im austretenden

Tabelle 11: % CO_2 in Bezug auf Summe AN + Acetonitril

Sch.d.	Kat. 1			Kat. S		
	CO_{2m}	AN + AcN	%	CO_{2m}	AN + AcN	%
0,2	1,0	57	2	4,2	64,2	6,5
0,3	0,5	83,4	-	5,1	68,5	7
0,4	3,5	87,5	4	7,0	74	10
0,5	3,6	96,5	4	7,5	83,5	9
0,7	11,0	96,2	10	12,0	85,9	14
0,9	11,2	109	10	9,2	86,0	11
1,1	12,0	119	10	8,0	86,3	9
1,3	14,4	96	15	12,7	77,7	16
1,5	13,0	105	12	16,6	80,8	20

Gas kein Sauerstoff mehr gefunden wird. Damit ist eindeutig bewiesen, daß der von Adams et al.⁽¹⁰⁾ gefundene Wert von 0,10 für k_3/k_1 nur unter speziellen Bedingungen gültig ist.

6. 6. Zum Verhältnis AN zu Acetonitril

Wie bereits weiter oben bemerkt wurde, verlaufen die Kurven für AN und Acetonitril bei allen drei Katalysatoren analog.

Es soll nun das Verhältnis AN zu Acetonitril für die verschiedenen Schichtdicken berechnet werden, um den exakten Beweis für diese Analogie zu erbringen. Dieses ist in der Tabelle 10 als % Acetonitril/AN bei einer Temperatur von 450 °C aufgeführt.

Bei der Betrachtung der Verhältnisse fällt auf, daß diejenigen für die Katalysatoren 1 und 2 sehr nahe beieinander, für den Katalysator S aber um etwa 2 % höher liegen. Diese kleine Verschiebung kann sich leicht durch

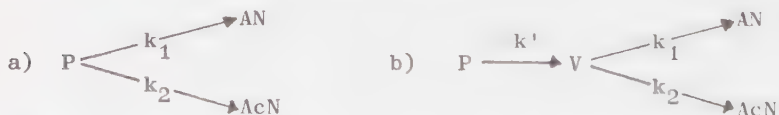
Tabelle 10: % Aceton/AN bei 450 °C

Sch.d. [cm]	Kat. 1	Kat. 2	Kat. S
0,1	21,5	22,5	25,6
0,4	21,7	21,0	22,8
0,7	22,5	21,6	23,4
1,5	26,4	18,8	25,9

die etwas verschiedene chemische Struktur (Beimengung von Phosphat und Träger bei der Darstellung) ergeben.

Die durchschnittlichen Prozentwerte liegen für den Katalysator 1 bei 22,9 %, für den Katalysator 2 bei 21,0 % und für den Katalysator S bei 24,4 %; im Schnitt über alle Katalysatoren somit bei 22,5 %. das heißt, daß das Verhältnis der Geschwindigkeiten der AN- zur Acetonitrilbildung 0,225 beträgt.

Da dieses Verhältnis praktisch für alle Katalysatoren konstant ist, erscheint es wahrscheinlich, daß sowohl AN als auch Acetonitril aus einer gemeinsamen Vorstufe entstehen. Prinzipiell sind 2 Wege der Bildung von AN und Acetonitril denkbar: einer direkt aus Propylen (P) und einer über eine gemeinsame Vorstufe (V)

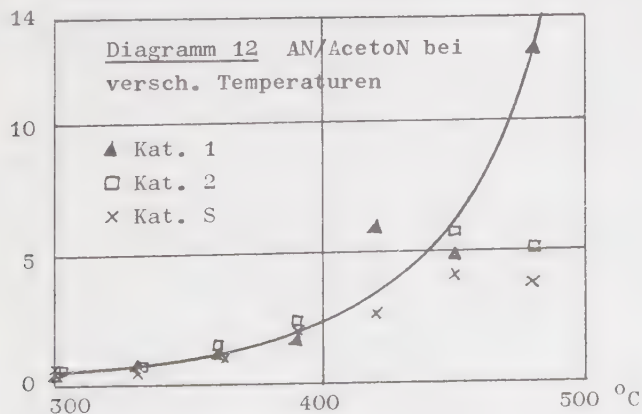


Diese gemeinsame Vorstufe kann z.B. aus einem an den Katalysator gebundenen teiloxidierten Propylen bestehen. Wie im letzten Kapitel zur Bildung von Kohlendioxid ausgeführt wurde, kann Propylen auch so adsorbiert werden, daß unter besonderen Bedingungen praktisch nur Kohlendioxid gebildet wird. Dies tritt auf, wenn Propylen über eine π -Bindung adsorbiert und diese dann oxidiert wird.

Nun könnte man sich auch für die Bildung von Acetonitril eine Reaktion über die Oxydation der π -Bindung vorstellen, wobei ebenfalls ein C_1 - und ein C_2 -Bruchstück gebildet werden. Da es sich dabei aber um zwei völlig verschiedene Adsorptionsarten handelt, würde man hierbei keine Konstanz des Verhältnisses von AcetoN/AN finden, sondern dieses wäre z.B. vom Reduktionsgrad des Katalysators abhängig, da eine Adsorption über die π -Bindung bevorzugt dann gefunden wird, wenn der Katalysator reduziert ist.

Daraus folgt, daß die Bildung von Acetonitril und AN mit großer Wahrscheinlichkeit nach der Reaktionsfolge b) verläuft.

Dies kann weiter durch eine Betrachtung des Verhältnisses bei verschiedenen Temperaturen untermauert werden. Die Versuche hierzu werden zwar erst später beschrieben, da aber die entsprechenden Werte hier für die Auswertung nötig erscheinen, seien sie vorweggenommen. Das Diagramm 12 zeigt die Verhältnisse AN/Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.



Das bei 450 °C gemessene Verhältnis von ca. 5:1 ist über den gemessenen Bereich von 300 - 480 °C nicht konstant, sondern ändert sich stetig für alle drei Katalysatoren in der gleichen Weise. Auch aus diesen Werten kann für alle drei Katalysatoren auf den gleichen Mechanismus geschlossen werden. Da die k-Werte temperaturabhängig sind, ist auch das Verhältnis temperaturabhängig.

Margolis et al. (48) untersuchten die Reaktion von radioaktiv markiertem Propen-1-¹⁴C und fanden für die entstehenden Nebenprodukte Acetaldehyd und Formaldehyd je 50 % der ursprünglichen Radioaktivität. Daraus folgt ebenso, daß beide Produkte aus der gleichen Vorstufe entstehen.

Damit ist ein wichtiger Schritt in Richtung auf eine genauere Aufklärung des Reaktionsmechanismus der AN-Synthese getan. Bei der Oxydation der gemeinsamen Vorstufe von AN und Acetonitril wird noch ein C₁-Bruchstück gebildet, das somit auch aus der gemeinsamen Vorstufe entsteht. Dieses ist die alleinige Quelle für das bei der Reaktion gebildete HCN (siehe S. 49) und auch die Quelle für einen Teil des gebildeten Kohlendioxids (siehe S. 65 ff.).

7. Zur Reaktion des Ammoniaks an den Katalysatoren

7. 1. Abhängigkeit der Adsorption von der Temperatur

Bei Versuchen zur Ammoniak-Adsorption bei verschiedenen Temperaturen mit den Katalysatoren 2 und S bei Schichtdicken von 0,5 cm wurde festgestellt, daß die Adsorption von Ammoniak am Katalysator S bei 150 °C ca. 450 M und beim Katalysator 2 nur ca. 150 M beträgt, wenn ca. 450 M über die Katalysatoren geschickt werden, d.h. 300 bzw. 45,5 M pro Gramm.

Geht man davon aus, daß jedes Ammoniakmolekül ein Adsorptionszentrum besetzen kann, so beträgt die Zahl der Adsorptionszentren beim Katalysator S rund $20 \cdot 10^{18}$ Zentren und beim Katalysator 2 rund $3 \cdot 10^{18}$ Zentren pro Gramm. Genaueres in Bezug auf die aktiven Zentren folgt im nächsten Abschnitt.

Diese Adsorption nimmt mit steigender Temperatur stark ab, beträgt bei der normalen Versuchstemperatur von 450 °C für den Katalysator S noch 180 M, das sind 40 % und für den Katalysator 2 noch 50 M, das sind 30 % des Wertes bei 150 °C. Ab ca. 500 °C wird Ammoniak nicht mehr in merklichem Ausmaß adsorbiert.

Normalerweise findet man bei solch hohen Temperaturen keine Adsorption mehr, da Adsorption im eigentlichen Sinn lockere Bindung bedeutet, die bis höchstens 200 °C stabil ist. Daß es sich in der Tat nicht nur um eine Adsorption handelt, sondern auch eine Reaktion beteiligt ist, darauf wird später eingegangen.

7. 2. Reaktionen mit adsorbiertem Ammoniak

In Bezug auf die Adsorption von Ammoniak waren zwei Fragen zu lösen:

1. Kann adsorbierter Ammoniak wieder desorbiert werden und bzw. oder steht er einer Synthese zu AN zur Verfügung?
2. In welcher Form (als Ammoniak, Amin, Imin oder Stickstoff) wird Ammoniak adsorbiert? Dieser zweiten Frage soll im folgenden Kapitel nachgegangen werden.

Um die erste Frage zu beantworten, wurde zunächst Ammoniak an den Katalysatoren adsorbiert und dann verschiedene Gase und Gasgemischungen darüber geleitet. Die Schichtdicke betrug einheitlich 0,2 cm.

Zunächst sei kurz auf die Adsorption von Ammoniak bei der Reaktionstemperatur von 450 °C eingegangen. Bei allen Versuchen wurde beobachtet, daß die adsorbierte Menge an Ammoniak größer war, je mehr Ammoniak über den Katalysator geleitet wurde. Die Versuche wurden mit 2 verschiedenen Ausgangsmengen an Ammoniak (150 und 530 M) durchgeführt. Die bei diesen Ausgangsmengen adsorbierte Menge an Ammoniak wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\text{NH}_3_{\text{ads.}} = \text{NH}_3_{\text{A}} - \text{NH}_3_{\text{E}} - 2 \cdot \text{N}_2,$$

wobei NH_3_{A} und NH_3_{E} die Anfangsmenge bzw. die übrig gebliebene Menge an Ammoniak bedeuten. Die entstandene Menge Stickstoff mußte wegen der Stöchiometrie mit 2 multipliziert werden. Die Ergebnisse für die einzelnen Katalysatoren waren folgende:

Kat. S:	$\text{NH}_3_{\text{A}} = 150 \text{ M}$	Ads.: 89 M	Diff.: 125 M
	$\text{NH}_3_{\text{A}} = 530 \text{ M}$	Ads.: 214 M	
Kat. 1:	$\text{NH}_3_{\text{A}} = 150 \text{ M}$	Ads.: 70 M	Diff.: 96 M
	$\text{NH}_3_{\text{A}} = 530 \text{ M}$	Ads.: 166 M	
Kat. 2:	$\text{NH}_3_{\text{A}} = 150 \text{ M}$	Ads.: 102 M	Diff.: 47 M
	$\text{NH}_3_{\text{A}} = 530 \text{ M}$	Ads.: 149 M	

Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit denen, die bei der Untersuchung der Adsorption in Abhängigkeit von der Temperatur (S. 73) gefunden wurden.

Wie aus den Beträgen folgt, wird besonders bei den Katalysatoren 1 und S bei höheren Ammoniak-Mengen wesentlich mehr adsorbiert. Das Verhalten des Katalysators 2 deutet im Gegensatz dazu auf eine baldige Sättigung hin.

Weitere aufschlußreiche Ergebnisse können aus der Menge des oxydierten Ammoniaks beim Überleiten von Ammoniak pur zur Adsorption (wie auf S. 74 beschrieben) erhalten werden. Der größte Teil der Versuche wurde mit sehr grossen Mengen Ammoniak durchgeführt, sodaß angenommen werden kann, daß die maximal möglichen Mengen abreagiert haben oder adsorbiert worden sind. Da ohne Sauerstoffbeimischung gearbeitet wurde, kann man genau den Prozentsatz an oxydiertem Ammoniak berechnen.

Dieser liegt für den Katalysator 1 bei 9 %, für den Katalysator 2 bei 6 % und für den Katalysator S bei 15 %.

Mit Sauerstoff, unter den Reaktionsbedingungen, werden beim Katalysator 1 25 % und beim Katalysator S 40 % Ammoniak oxydiert. Mit Sauerstoff wird also 2,75 mal soviel Ammoniak oxydiert, woraus für den Katalysator 2 eine Oxydation von etwa 16,5 % Ammoniak, d.h. rund 25 M folgt. Damit ist also bewiesen, daß bis zu den höchsten Schichtdicken genügend Ammoniak zur Reaktion vorhanden ist und der ab 1,1 cm relativ konstante Wert von ca. 30 M für die Sauerstoffkurve nicht nur aus Stickstoff, sondern zu mehr als der Hälfte aus Sauerstoff besteht (siehe Diagramm 5).

Aber noch eine weitere Schlußfolgerung kann gezogen wer-

den Wie die Verhältnisse von adsorbiertem zu oxydiertem Ammoniak bei mehreren Versuchen zeigen, die in der Tabelle 12 aufgeführt sind, sind die Werte für die einzelnen Katalysatoren relativ konstant. Die Mittelwerte betragen für den Katalysator 1 3,8, für den Katalysator 2 3,75 und für den Katalysator S 3,0.

Tabelle 12: Verhältnis von adsorbiertem zu oxydiertem Ammoniak in 5 Versuchen

Kat. 1	3,6	3,9	3,3	4,0	4,2
Kat. 2	4,8	3,9	3,0	3,3	-
Kat. S	3,1	3,1	2,7	3,2	2,8

Daraus folgt das wichtige Ergebnis, daß das Verhältnis von adsorbiertem zu oxydiertem Ammoniak etwa 1:4 beträgt. Man vergleiche damit die Ergebnisse von Schuit et al., die auf S. 86 ff. zusammengefaßt werden. Beim Katalysator S spielt wahrscheinlich auch der Träger bei der Adsorption mit, da bei diesem festgestellt wurde, daß das Ammoniak am schnellsten verschwindet und deshalb die größte Menge an Acrolein entsteht.

Um das Verhalten von adsorbiertem Ammoniak zu erkennen, wurden für die drei Katalysatoren folgende Versuche durchgeführt:

Katalysator 1:

Überleiten von Ammoniak und Helium (1:2,5) über den Katalysator. Die Anfangsmenge an Ammoniak betrug 150 M. Übrig blieben im ersten Versuch 66 M und im dritten Versuch 99 M, d.h. zwischen 33 und 46 % Ammoniak wurden adsorbiert.

Um eine feste Adsorption von Ammoniak nachzuweisen, wurde über diesen eine Mischung aus Propylen, Sauerstoff und Helium geleitet. Dabei wurden im ersten Versuch 3 M, das

sind 5 % des im ersten Versuch adsorbierten Ammoniaks und im zweiten 1 M AN gefunden. Daraus folgt also eindeutig, daß das am Katalysator haften gebliebene Ammoniak zum Teil zur Reaktion mit Propylen und Sauerstoff zu AN zur Verfügung steht. In einem weiteren Experiment wurde versucht, das adsorbierte Ammoniak zu desorbieren, indem Wasserdampf über den Katalysator geleitet wurde. Dieser Versuch mißlang zwar, doch wurde ein neuer Peak beobachtet, der Stickoxiden zugeordnet werden konnte, wie in qualitativen Experimenten bewiesen wurde. In einem der folgenden Experimente wurde Propylen pur über den mit Ammoniak vorbehandelten Katalysator geschickt. Dabei befanden sich unter den Reaktionsprodukten nur Spuren AN. Nach den Betrachtungen auf S. 50 ff. folgt daraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von Propylen wesentlich größer ist, wenn Sauerstoff dem Reaktionsgas beigemischt wird.

Katalysator 2:

Wieder erfolgt Überleiten von Ammoniak und Helium (1:2,5) über den Katalysator. Die Anfangsmenge an Ammoniak betrug 150 M, die Adsorption war im ersten Versuch 110 M und im dritten Versuch 85 M, d.h. 60 - 70 % wurden adsorbiert. Wie bei den Berechnungen zur Menge des unerklärlich verschwundenen Ammoniaks gefunden wurde (siehe S. 62 f.), wird beim Katalysator 2 Ammoniak zum Teil so adsorbiert, daß es für eine Reaktion nicht zur Verfügung steht. Dies geht auch daraus hervor, daß beim folgenden Überleiten von Wasserdampf über den Katalysator erneut kein Ammoniak im austretenden Gasgemisch gefunden wurde, wie beim Katalysator 1 wurde aber festgestellt, daß der Wasser-

peak beim letzten Versuch um etwa 10 % größer war als beim ersten.

Das bedeutet, daß Wasser in geringem Maß an den Katalysatoren 1 und 2 adsorbiert wird. Dieses Ergebnis fanden auch Schuit et al.⁽⁴¹⁾ bei ihren Versuchen. Die Autoren stellten aber gleichzeitig fest, daß dies nur möglich ist, wenn der Katalysator reduziert vorliegt. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Feststellung von Jiru et al.⁽⁵¹⁾, daß ein Sauerstoffaustausch zwischen H_2^{18}O und dem Sauerstoff des Katalysators möglich ist. Die Adsorption von Wasser erfolgt so, daß dieses in H^+ und OH^- gespalten wird, wobei das OH^- an einem reduzierten Zentrum adsorbiert ist.

Der gebundene Ammoniak kann offensichtlich nur entfernt werden, wenn Sauerstoff über den Katalysator geleitet wird, wobei in erheblichem Ausmaß Stickoxide gefunden werden, nach drei Pulsen Ammoniak von 530 M in drei Sauerstoffpulsen insgesamt rund 50 M. Anschließendes Darüberleiten von Propylen und Sauerstoff ergibt kein AN mehr.

Katalysator S:

Wie üblich zunächst Überleiten von Ammoniak und Helium über den Katalysator. Beim ersten Versuch wurden dabei 60 % und beim dritten Versuch noch 50 % des Ammoniaks adsorbiert. Beim nachträglichen Überleiten von Propylen, Sauerstoff und Helium wurde die größte Menge an AN gefunden, beim ersten Mal 5 M, das sind wie beim Katalysator 1 etwa 5 % des im ersten Versuch adsorbierten Ammoniaks und beim zweiten Mal noch 2 M. Beim Überleiten von Wasserdampf über den Katalysator nach erfolgter Ammoniakadsorption wurde wieder der Peak der Stickoxide gefunden,

der in der gleichen Größenordnung wie der des Katalysators 2 lag, also wesentlich niedriger war als beim Katalysator 1. Beim Katalysator S ist eine Adsorption von Wasser besonders deutlich, da der Wasserpeak ab 0,2 cm Schichtdicke wesentlich verbreitert ist. Wieder kann das adsorbierte Ammoniak durch Überleiten von Sauerstoff oxydiert werden. Wie bereits an anderer Stelle bemerkt wurde, ist der Sauerstoff des Katalysators S relativ leicht zu einer Reaktion verfügbar. Das beweist auch die Tatsache, daß nach erfolgter Ammoniakadsorption beim Überleiten von Propylen nur die im Vergleich der Katalysatoren größte Menge an AN gefunden wurde (1 M).

7. 3. Form des adsorbierten Ammoniaks

In welcher Form nun wird das "unerklärlich verschwundene Ammoniak" adsorbiert? Ist es Ammoniak selbst oder bereits eine teilweise oxydierte Form (Amin- oder Imingruppe), die an den Katalysator gebunden ist?

Um diese Fragen beantworten zu können, muß die Stöchiometrie der Oxydation von Ammoniak nach



untersucht werden, wobei durch Multiplikation des Stickstoffs mit einem Faktor 2 und des Wassers mit 2/3 die Produkte auf das eingesetzte Ammoniak bezogen werden.

Die weitere Berechnung erfolgt dann in folgender Weise:

$\Delta \text{NH}_3 - 2 \text{ N}_2$ = verschwundenes Ammoniak NH_{3v} (ΔNH_3 = Verbrauch an Ammoniak). $\text{H}_2\text{O} \cdot 2/3 - 2 \text{ N}_2$ = zusätzlich entstandenes Wasser. Durch die Multiplikation mit 2/3 bzw. 2 werden die entstandenen Mengen an H_2O bzw. N_2 auf Ammoniak bezogen. Wird NH_3 vollständig zu H_2O und N_2 oxydiert, so dürfte kein überschüssiges Wasser entstehen.

Dies entsteht nur, wenn NH_3 teilweise oxydiert wird, formell etwa nach $2 \text{NH}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, wobei die NH_2 -Bruchstücke an den Katalysator gebunden werden. Der Quotient zusätzlich entstandenes Wasser/verschwundenem Ammoniak, der entweder 0, 0,33, 0,66 oder 1,0 betragen kann, weist darauf hin, ob Ammoniak als Ammoniak selbst oder als Amin, Imin oder Stickstoff gebunden vorliegt. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche seien in der folgenden Tabelle 13 zusammengefaßt.

Tabelle 13: Quotient verschwundenes Ammoniak zu zusätzlich entstandenem Wasser für 7 Versuche

Kat. V.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
1	0,95	0,69	0,69	0,74	1,07	0,90	0,73
2	0,28	0,50	0,63	0,96	0,50	-	-
S	0,18	0,33	0,27	0,29	0,35	0,37	0,28

Aus den erhaltenen Werten kann die Form, als die adsorbiertes Ammoniak vorliegt, nicht eindeutig bestimmt werden. Die Werte schwanken zwischen denen für Amin und Imin, wobei diejenigen für den Katalysator S eher bei denen für das Amin, diejenigen für den Katalysator 1 eher bei denen für das Imin und diejenigen für den Katalysator 2 genau dazwischen liegen. Eine Oxydation zu Stickoxiden wurde nicht mit betrachtet, da diese nur einen geringen Prozentsatz ausmachen. Eine Berücksichtigung würde die Werte im allgemeinen etwas erniedrigen. Der größte Fehler dürfte beim Katalysator S gemacht worden sein, bei dem die Wasserwerte bei der verwendeten Schichtdicke von 0,2 cm um etwa 20 % zu niedrig sind (siehe S.37), was das Ergebnis aber nur wenig zugunsten des Imins verschiebt.

Daß die Werte nicht alle eindeutig auf eine Form adsorbierten Ammoniaks hinweisen, ist relativ leicht verständlich, wenn man annimmt, daß Ammoniak nicht ausschließlich fest als Imin, sondern auch leicht als solches adsorbiert werden kann. Eine Adsorption ausschließlich von Ammoniak als solchem findet ja bei allen drei Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen statt (bis 300 °C), da erst ab dann eine Reaktion gefunden wird. So ist es durchaus verständlich, daß Ammoniak auch bei höheren Temperaturen teilweise als Ammoniak selbst adsorbiert wird (siehe auch S. 73).

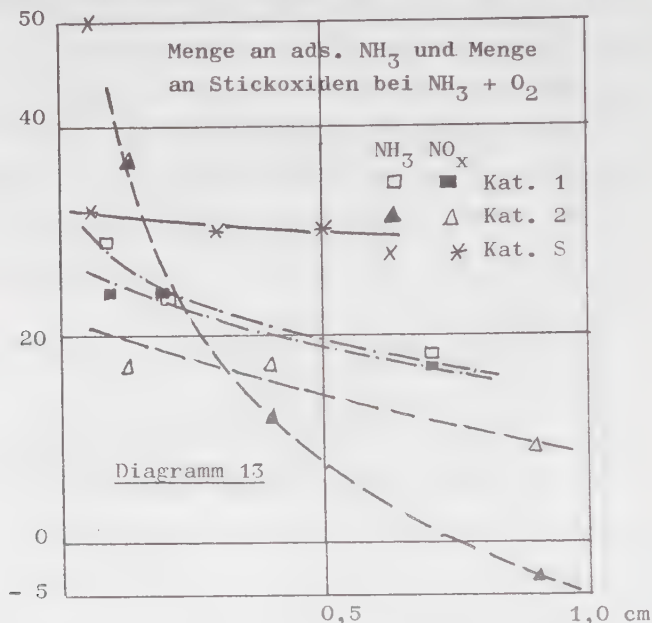
Das Imin würde entstehen, indem vom Ammoniak zwei Wasserstoffatome abstrahiert würden, die zu Wasser oxydiert werden, wozu nur ein Sauerstoffatom nötig ist. Nimmt man weiter an, daß dieses gebundene Ammoniak an einem reduzierten Zentrum direkt an ein Metall-Ion gebunden wäre und zwar als NH^{2-} -Gruppe, so kann diese Sauerstoff-Anionen ersetzen. Nach diesem Modell wäre eine Reaktion mit einem teilweise oxydierten Propylenmolekül leicht verständlich. Dies wird ausführlicher später diskutiert.

7. 4. Oxydation von Ammoniak mit Sauerstoff bei verschiedenen Schichtdicken

Schließlich sei noch die Oxydation von Ammoniak mit Sauerstoff (1:1,5) an den drei Katalysatoren bei 450 °C und verschiedenen Schichtdicken untersucht. In dieser Versuchsreihe wurden auch die Mengen der entstandenen Stickoxide mit einem geschätzten Eichfaktor berechnet.

In das Diagramm 13 wurden die Mengen an unerklärlich verschwundenem Ammoniak und die Menge der entstandenen Stickoxide eingetragen. Dabei konnte für den Katalysator S

für die Menge an unerklärlich verschwundenem Ammoniak nur ein Punkt berechnet werden, da bei den übrigen Schichtdicken die Wassermenge nicht genau bestimmt werden konnte.



Nach dem Diagramm 13 besteht also auch bei der Oxydation von Ammoniak ohne Anwesenheit von Propylen (mit Anwesenheit von Propylen siehe Diagr. 12) die Tendenz, daß größere Mengen an Ammoniak bei niedrigeren Schichtdicken unerklärlich verschwinden. Eine Erklärung liefert die Tatsache, daß das adsorbierte Ammoniak bei höheren Schichtdicken zu einem größeren Prozentsatz oxydiert wird, worauf die steigende Menge an Wasser hindeutet. Dazu ist es jedoch nötig, daß ein Teil des adsorbierten Ammoniaks leichter gebunden ist, desorbiert und zur Oxydation erneut adsorbiert werden kann.

7. 5. Zur Entstehung von Stickoxiden

Die Höchstmenge an Stickoxiden bei einem Versuch betrug etwa 50 M und entstand, nachdem der Katalysator S dreimal mit Ammoniak beladen und daraufhin ein Sauerstoffpuls über den Katalysator geleitet wurde. Die entstandene Menge beträgt also etwa 10 % des in einem Versuch eingesetzten Ammoniaks (bei einem Versuch wurden etwa 530 M über den Katalysator geleitet).

Wie die Versuche zum Diagramm 13 zeigen, tritt diese Menge an Stickoxiden auch bei der Oxydation von Ammoniak mit Sauerstoff auf. Dabei findet man die größte Menge an Stickoxiden im ersten Versuch, wenn die Beladung der Katalysatoren mit Sauerstoff und Ammoniak am kleinsten ist, am Katalysator also die größte Zahl von Sauerstoff-Fehlstellen zu finden ist.

Ein interessantes Ergebnis brachten die Versuche, bei denen nach der Ammoniakadsorption Wasserdampf über die Katalysatoren geleitet wurde. Wie sich zeigte, können sogar unter diesen Bedingungen Stickoxide gebildet werden (im Bereich von 1 - 10 M).

Welche Stickoxide können nun unter den Arbeitsbedingungen entstehen? Möglich wäre die Entstehung von NO, NO₂ und N₂O (siehe auch Tab. 1, S. 5). NO₂ zerfällt zwar ab 150 °C in NO + O, doch ist dieser Zerfall erst oberhalb 500 °C vollständig.

Wie Versuche zur Trennung von NO und N₂O an der Porapak-Q-Kolonnen ergeben, liegen die Retentionswerte für die beiden Oxide sehr nahe beieinander. Eine genaue Durchsicht der Chromatogramme der Oxydation von Ammoniak mit Sauerstoff ergab in der Tat mehrmals eine

Überschneidung von zwei Peaks. Besonders beim Katalysator 1 ist der Peak für die Stickoxide relativ breit. Da die gefundenen R-Werte eher bei dem Wert für N_2O liegen, ist dieses mit großer Wahrscheinlichkeit im Übergewicht. Um die erhaltenen Ergebnisse zu bestätigen, wurden zusätzlich qualitative Versuche mit einer Molekularsiebkolonne 5 Å durchgeführt, mit der die Stickoxide relativ sauber getrennt werden konnten. Dabei ergab sich, daß sowohl bei der Reaktion von Ammoniak mit Sauerstoff als auch bei der Reaktion von Ammoniak mit Propylen und Sauerstoff alle drei Oxide erhalten werden. Bemerkenswert ist weiter die Tatsache, daß N_2O erst ab 400 °C gefunden wurde.

Wie aus der Tabelle 1, S. 5, hervorgeht, entsteht N_2O bevorzugt bei hohen Gehalten an MoO_3 und NO bei hohen Gehalten an Bi_2O_3 . Zum Entstehen der Stickoxide sei noch bemerkt, daß es im 1. Weltkrieg ein Verfahren gab, an Bi_2O_3 Ammoniak zu NO zu oxydieren, da das üblicherweise verwendete Platin knapp war.

Schließlich sei noch kurz die Frage erörtert, wie sich Stickoxide bilden können, da ja Stickstoff thermodynamisch wesentlich begünstigt ist. Zur Desorption von Stickstoff müssen zwei Atome rekombinieren. Stickoxide (besonders NO und NO_2) dürften also dann bevorzugt entstehen, wenn die Konzentration an Ammoniak klein ist und wenn die Beweglichkeit des Ammoniaks nicht sehr groß ist. Wie bereits bemerkt wurde, findet man bei den Katalysatoren fest und weniger fest adsorbiertes Ammoniak. Wird das fest gebundene Ammoniak oxydiert, und befindet sich dabei an den daneben liegenden Zentren kein Ammoniak,

so entstehen NO und NO₂; befindet sich dagegen Ammoniak an einem nahen Zentrum, so kann auch N₂O gebildet werden. Da Ammoniak an einem reduzierten Katalysator wegen der kürzeren Bindungslänge Metall-Stickstoff fester gebunden werden dürfte, müßten auch beim ersten Versuch mehr Stickoxide gefunden werden. Genau dies ist auch der Fall.

Wie andere Autoren fanden, bildet sich N₂O gerne an oxidischen Katalysatoren, die atomaren Sauerstoff abgeben müssen. Die Abgabe von atomarem Sauerstoff ist natürlich bei höheren Temperaturen größer (wie bereits bemerkt wurde, findet auch bei 380 °C die Rekrystallisation von amorphen Katalysatoren statt), weshalb hier mehr N₂O gefunden wurde.

8. Vorläufige Aufstellung eines detaillierten Reaktionsmechanismus

In den vorausgegangenen Kapiteln wurden mehrere wichtige Einzelheiten zu einem besseren Verständnis des Mechanismus der AN-Synthese erkannt. Diese Ergebnisse sollen im folgenden zusammengefaßt und in ein Modell des Reaktionsmechanismus eingebaut werden. Die Grundlagen der AN-Synthese und die ersten Schritte der Reaktion wurden bereits in der Einleitung besprochen.

Besonders eingehend mit dem Mechanismus der Oxydation von 1-Buten zu Butadien, einer Reaktion, die der Oxydation von Propylen zu Acrolein verwandt ist, haben sich Schuit et al. (20,21,25,41,43,53) beschäftigt. Deshalb seien deren Ergebnisse zunächst diskutiert.

Bei Adsorptionsversuchen mit Sauerstoff, Wasser, 1-Buten und cis- und trans-Butadien stellten sie fest, daß die Adsorption für 1-Buten um denselben Grad sinkt, wie die von Wasser steigt und darüber hinaus von der Reduktion des Katalysators linear abhängig ist. Daraus schlossen die Autoren, daß 1-Buten an speziellen O^{2-} -Zentren adsorbiert wird, die sie A-Zentren nannten. Diese Zentren sind an die Gegenwart von Wismut geknüpft, variieren aber mit dem Molybdän-Gehalt. An diesen Zentren erfolgt die Adsorption von Sauerstoff, wenn der Katalysator reduziert ist und diese sind auch die Zentren, von denen das bei der Reaktion entstandene Wasser desorbiert wird.

Außerdem gibt es eine weitere Art von Zentren, die sog. B-Zentren. Diese müssen am Molybdän liegen. An den B-Zentren findet die dissoziative Adsorption von 1-Buten statt. Die B-Zentren sind um einen Faktor 10 häufiger als die

A-Zentren und in einer Oberflächenkonzentration von ca. 10^{18} vorhanden.

Eine ungefähre Berechnung der Adsorptionszentren ist auch für die eigenen Katalysatoren möglich. Für Propylen ergibt eine Berechnung für den Katalysator 2, bei dem besonders klare Verhältnisse herrschen, folgendes Bild: Bei 0,9 cm werden etwa $50 \cdot 10^{-7}$ Mol an den Zentren umgesetzt. Unter der Annahme, daß jedes Propylenmolekül an einem Zentrum oxydiert wird, entspricht dies $3 \cdot 10^{18}$ Zentren für 8 g, d.h. $3,8 \cdot 10^{17}$ Zentren pro Gramm. Dieser Wert stimmt mit dem von Schuit et al. gefundenen befriedigend überein, da der Katalysator 2 eine Oberfläche von etwas weniger als $1 \text{ m}^2/\text{g}$ hat.

Da bei den Katalysatoren 1 und S wesentlich mehr Nebenprodukte entstehen und Propylen zum großen Teil verbraucht wird, kann nur indirekt auf die Zahl der Adsorptionszentren geschlossen werden. Für den Katalysator 2 war die Wahrscheinlichkeit, daß aus dem C_1 -Bruchstück der Oxydation der AN-Vorstufe Blausäure entsteht oder ohne Ammoniak Kohlendioxid gebildet wird, 1:1, d.h. das Verhältnis Acetonitril zu Blausäure war etwa 2:1. Dieses beträgt nun beim Katalysator 1 etwa 4,5:1 und beim Katalysator S etwa 7:1. Vergleicht man darüber hinaus die g-Mengen, ab denen die Reaktion praktisch beendet ist, so erhält man für den Katalysator 2 mehr als 13 g, für den Katalysator 1 6,0 g und für den Katalysator S 1,5 g. Vergleicht man diese Zahlen, so folgt, daß der Katalysator 1 etwas mehr als doppelt so viele Aktivitätszentren und der Katalysator S etwa siebenmal so viele besitzt. Nach diesem Abstecher sei die Theorie von Schuit et al.

weiter ausgeführt.

Zur eigentlichen Katalyse ist ein Zusammenwirken der A- und B-Zentren nötig, wobei eine Reaktion über folgende Teilschritte geht:

Adsorption des Olefins an B-Zentrum $\longrightarrow$ Aktivierter Komplex $\longrightarrow$ Adsorbierter Zustand, bei dem ein Proton am B-Zentrum und das Allyl an Leerstelle am Bi sitzt $\longrightarrow$ Dissoziation eines zweiten Protons zu anderem Sauerstoff an B-Zentrum $\longrightarrow$ Desorption von Butadien.

Zur Desorption von Wasser müssen beide Protonen zum A-Zentrum wandern. Die Protonen werden also zunächst festgehalten und können so zur Isomerisierung von 1-Buten verwendet werden. Die eigentliche Reduktion des Katalysators beginnt an den A-Zentren.

Für die Oxydation von Propylen muß dieser Mechanismus etwas modifiziert werden. Wie Swift et al.⁽⁵²⁾ bewiesen, wird Propylen an Bi_2O_3 zu 1.5.Hexadien oxydiert. Daraus folgt aber⁽⁴⁵⁾, da diese Reaktion nur die Abstraktion eines Wasserstoffatoms einschließt, daß dieser Schritt am Bi stattfindet. Beim zweiten Schritt muß dann Mo beteiligt sein, und zwar erfolgt nach zweiter Wasserstoffatomabstraktion eine Bindung dieses Bruchstücks über eine σ -Bindung an ein O^{2-} -Ion, das am Mo sitzt.

Aus den Reaktionsfolgen geht hervor, daß das teiloxydierete Propylen beweglich ist und von einem Zentrum zu einem benachbarten wechseln kann.

Während der Oxydation von Propylen wird nicht nur den A-Zentren Sauerstoff durch Abgabe von Wasser entnommen (wie bei der Oxydation von 1-Buten zu Butadien), sondern auch den B-Zentren, denen das für die Aldehydgruppe

nötige Sauerstoffatom entnommen wird.

Was kann nun aus den oben besprochenen Experimenten in Bezug auf ein genaueres Verständnis des Reaktionsmechanismus erkannt werden?

Wie beim Aufheizen auf die normale Reaktionstemperatur von 450 °C festgestellt wurde, ist der Sauerstoff zum Teil so leicht gebunden, daß er im Helium-Strom bei Normaldruck desorbiert werden kann und zwar am stärksten mit 5 % beim Katalysator S, wobei die Desorption im wesentlichen von der Oberfläche stattfindet. Auf eine solche reduzierte Oberfläche trifft der Puls der Reaktionsgase Propylen, Ammoniak und Sauerstoff auf. Dabei werden Sauerstoff und Ammoniak schneller aus dem Reaktionsgas entfernt als Propylen. Ein Teil dieses adsorbierten Ammoniaks wird dann zu Stickstoff oxydiert, ein zweiter reagiert mit einer Vorstufe von Acrolein unter Bildung von AN ab, und der Rest bleibt adsorbiert.

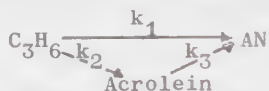
Wegen der Oxydation zu Stickstoff wird Ammoniak am schnellsten verbraucht und damit gleichzeitig auch die entstehende Menge an AN beschränkt. Sauerstoff wird zwar ebenfalls schnell aus dem Gasgemisch entfernt, steht aber an der Oberfläche zu einer Reaktion zu AN zur Verfügung. Ist das Ammoniak verbraucht, so zeigt die Ausbeute an Acrolein solange eine kräftige Steigerung, bis der Sauerstoff an der Oberfläche des Katalysators verbraucht ist.

Ist schließlich auch der Sauerstoff an der Oberfläche verbraucht, so ist es zwar möglich, daß Sauerstoff aus dem Inneren des Katalysators nachgeliefert wird, doch verläuft diese Nachlieferung wegen der nötigen Diffusionsvorgänge langsamer. Propylen, das auf ein reduziertes

Zentrum trifft, wird zunächst fester gebunden als an ein oxydiertes Zentrum und dann total zu Kohlendioxid oxydiert.

Wie reagiert nun das teiloxydierte Propylen mit adsorbiertem Ammoniak? Aus dem sehr geringen Anteil an Acrolein und Acetaldehyd bei den Nebenprodukten geht hervor, daß die entsprechende Vorstufe von Acrolein nicht nur sehr schnell mit Ammoniak reagiert, sondern auch, daß sich dieses in der Nähe befindet und zwar in "Reichweite".

In diesem Zusammenhang führten Callahan et al.⁽⁸⁾ Versuche durch, die die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten in folgendem Schema zum Ziel hatten:



Sie fanden für $k_2/k_1 = 0,025$, $k_1 + k_2 = 0,2 \text{ sec}^{-1}$ und $k_3 = 0,4 \text{ sec}^{-1}$. Aus den Ergebnissen folgt, daß AN größtenteils über einen Mechanismus gebildet wird, der Acrolein nicht als isolierbares gasförmiges Zwischenprodukt einschließt. Damit werden die eigenen Versuche bestätigt. Entsprechend der Bildung von AN muß der Katalysator auch wieder reoxydiert werden. Eine Reoxydation des Katalysators erfolgt unterhalb von 400°C über die Ecken der Bi- und Mo-Oxid-Schichten des Katalysators, wie es zu erwarten ist. Dazu sei daran erinnert, daß ein Bi-Mo-Oxid-Kristall aus Ebenen von $(Bi_2O_2)_n^{2+}$ (B-Schicht) und $(MoO_2)_n^{2+}$ (A-Schicht) besteht, die durch Schichten aus Sauerstoff (O-Schicht) verbunden sind. Schematisch läßt sich der Aufbau für einen Kristall mit Bi:Mo wie 1:1 etwa folgendermaßen beschreiben: $O(AOBOAO)_n$. Nur an den

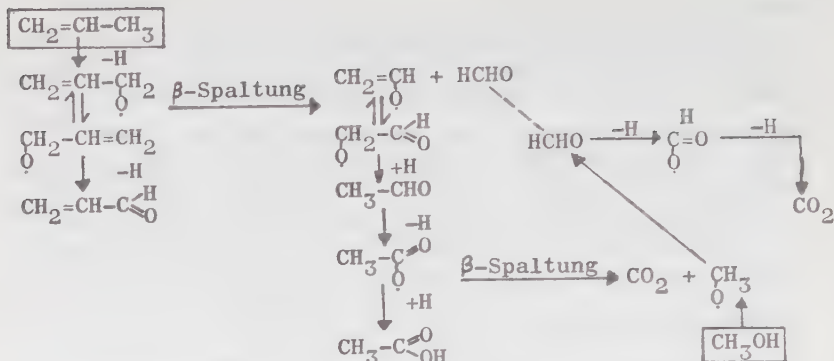
Kristallflächen, an denen Bi- und Mo-Reihen benachbart sind, befinden sich auch die aktiven Zentren. Oberhalb 400 °C, wo die meisten der Versuche durchgeführt wurden, gibt es noch eine andere Art der Reoxydation. Diese erfolgt nicht über die Ecken, sondern auch über die Oberfläche der Kristallebenen. Überhaupt ändert sich ab 400 °C der Reaktionsablauf stark, was mit einer höheren Beweglichkeit der Gitterbausteine in Übereinstimmung ist, da ja auch etwa bei dieser Temperatur die Rekristallisation des amorphen Katalysators gefunden wird.

Nach der Besprechung der Hauptreaktion und den damit zusammenhängenden Fakten sei nun noch auf die Bildung der vielen Nebenprodukte eingegangen. Bei den Versuchen wurden folgende Nebenprodukte gefunden: Kohlendioxid, Acetonitril, Blausäure, Acrolein, Acetaldehyd und Kohlenmonoxid, also sechs Nebenprodukte, die in Mengen von insgesamt 10 - 30 %, bezogen auf Propylen, entstehen. Man vergleiche dazu die Tabelle 3, S. 7.

Zur Entstehung der Nebenprodukte bei der Acrolein-Synthese entwickelten Schuit et al.⁽⁶⁾ das auf der folgenden Seite dargestellte Schema. Nimmt man an, daß die entsprechenden Vorstufen der Aldehyde mit Ammoniak zu den Nitrilen abreagieren können, so läßt sich damit die Bildung sämtlicher Nebenprodukte erklären.

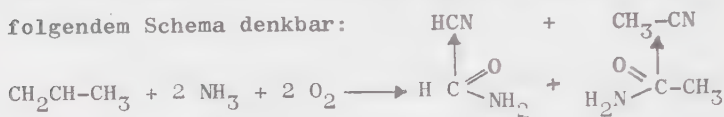
Dieser Mechanismus wird durch mehrere Tatsachen gestützt:

1. Die β -Spaltung ist eine Reaktion, die häufig beobachtet wird, wenn stabile Produkte abgespalten werden können.
2. Die Zwischenstufe $\text{CH}_3\text{-O}$ wird auch bei der Methanol-



oxydation durchlaufen. Der Katalysator ist in diesem Fall Eisenmolybdat⁽⁵⁴⁾.

3. Im Gegensatz zu obigem Schema von Schuit et al. wäre eine Bildung von Blausäure und Acetonitril auch nach folgendem Schema denkbar:



Diese Oxydation würde also nicht über ein Allylradikal, sondern über eine Oxydation der π -Bindung verlaufen. Daß dies nicht möglich ist, beweist die Tatsache, daß die Bildung von AN und Acetonitril über eine gemeinsame Vorstufe erfolgt. Dies ist aber in obiger Reaktion nicht möglich (siehe S. 69 ff.).

4. Wie Schuit et al. bei Untersuchungen zur Isomerisierung von cis-2-Buten und trans-2-Buten gefunden haben, stehen an der Oberfläche Protonen zu einer Reaktion zur Verfügung, wobei eine Isomerisierung über folgende Schritte verläuft:



Nach diesem Schema, bei dem, wie bewiesen wurde, auch O_A (O_A bedeutet den Sauerstoff des A-Zentrums) betei-

ligt ist, kann Isomerisierung erfolgen. Nach einer ähnlichen Reaktionsfolge, die die Wanderung eines Protons einschließt, werden auch mit großer Wahrscheinlichkeit Acetaldehyd und Acetonitril gebildet. Trotzdem die Bildung aller Nebenprodukte erklärt wird, ist dieses Schema doch noch unvollständig, da das Propylen darüber hinaus direkt zu Kohlendioxid oxydiert werden kann, wenn der Katalysator reduziert ist. Es ist also ein wesentlicher Unterschied, ob mit einem vollständig oxydierten oder einem teilweise reduzierten Katalysator gearbeitet wird. Bei dem Katalysator 2 entstehen z.B. nur sehr geringe Mengen an Kohlendioxid. Dieser ist auch praktisch vollständig oxydiert, da bis zu den höchsten Schichtdicken im austretenden Gas Sauerstoff auftritt. Findet sich kein Sauerstoff mehr im austretenden Gas, so erkennt man, daß von diesem Punkt an die Abnahme von Propylen etwa 0,1 mal so schnell erfolgt, wobei die Reaktion durch die Nachlieferung von stärker gebundenem Sauerstoff begrenzt wird.

Nach der oben ausgeführten Theorie findet also eine grosse Zahl von Reaktionen an den aktiven Zentren statt. Dabei wirken nicht nur das Ammoniak, sondern auch der verfügbare Sauerstoff auf die Ausbeuten an den verschiedenen Produkten ein.

In welchen Mengen entstehen aber die Produkte, wenn man das Verhältnis Propylen zu Ammoniak zu Sauerstoff variiert? Aus den Verschiebungen müßten sich interessante Rückschlüsse auf den Mechanismus ziehen lassen. Die Versuche dazu sollen im folgenden besprochen werden.

9. Versuche mit verschiedenen Mischungsverhältnissen

Um den Mechanismus der Acrylnitrilsynthese genauer erfassen zu können, wurde die Reaktion bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und gleichzeitig mehreren Schichtdicken untersucht.

Die verwendeten Mischungsverhältnisse und die dabei auftretenden Prozentsätze der drei Gase seien in der Tabelle 14 zusammengefaßt.

Tabelle 14: Verhältnisse und Prozentzahlen der 3 Gase bei Versuchen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen

C_3H_6	NH_3	O_2	% C_3H_6	% NH_3	% O_2
1	1	1,5	28,6	28,6	42,8
1	1	1	33,3	33,3	33,3
1	1	2	25,0	25,0	50,0
1	0,5	1,5	33,3	16,7	50,0
1	1,5	1,5	25,0	37,5	37,5
0,5	1	1,5	16,7	33,3	50,0
1,5	1	1,5	37,5	25,0	37,5

Es wurden also die Sauerstoff-, Propylen- und Ammoniakprozentsätze verändert, während die beiden anderen Gase in ihrem Mischungsverhältnis konstant gehalten wurden. Für die drei Katalysatoren wurde bei folgenden Schichtdicken in cm gearbeitet:

Kat. 1	0,09	0,20	0,7 cm
Kat. 2	0,13	0,30	1,5 cm
Kat. S	0,06	0,15	0,4 cm

Nach der Auswertung der Versuche in der üblichen Art wurden die Diagramme 14 - 22 gezeichnet, wobei für die Hauptreaktion und die Nebenreaktion getrennte Diagram-

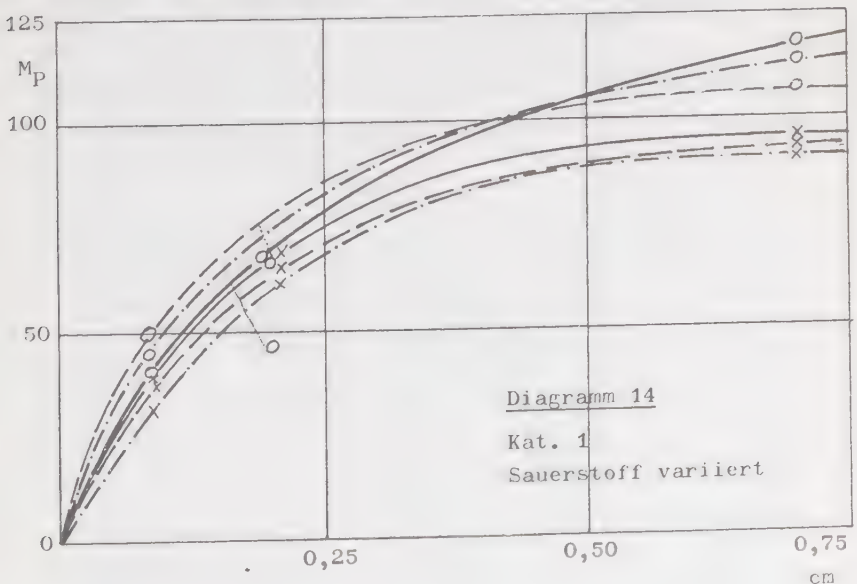
me gezeichnet wurden.

In die Hauptdiagramme wurde zunächst nur das verbrauchte Propylen gegen das entstandene AN und gegebenenfalls auch das Acrolein aufgetragen, das bei Ammoniak-Mangel entsteht, und zwar je ein Diagramm für die Sauerstoff-, die Ammoniak- und die Propylenvariation. Die beiden anderen Gase blieben zwar in ihrem Verhältnis konstant, doch änderte sich der Prozentsatz des variierten zum nicht-variierten Teil (siehe Tab. 14).

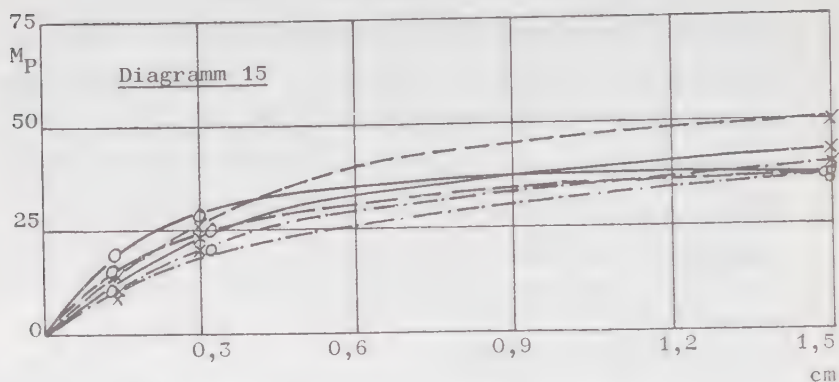
9. 1. Betrachtung der Hauptreaktion

Variation des Sauerstoffs:

Allen drei Diagrammen ist die relativ geringe Änderung der Ausbeute eigen. Da sich aber das Propylen ebenfalls nur in einem Verhältnis 1:1,34 (für 1:1:1 zu 1:1:2) änderte, erwartete man keine große Änderung der Ausbeute.



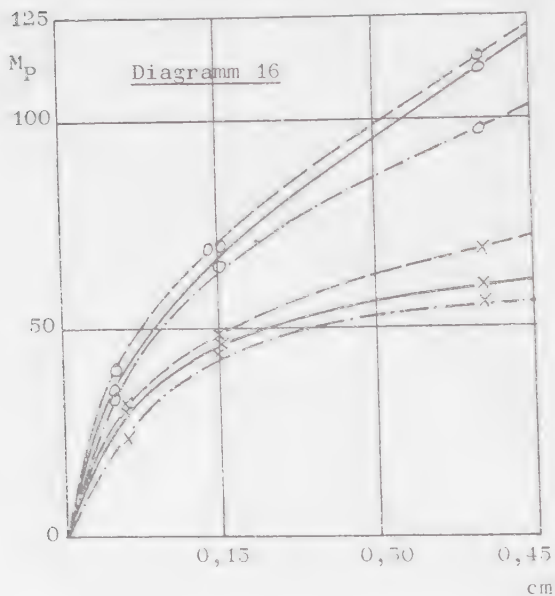
Kat. 2: Sauerstoff variiert



Zur Bezeichnung der Diagramme 14 - 22:

$\circ = \Delta C_3H_6$, $\times = \text{Acrylnitril}$, $\Delta = \text{Acrolein}$

Kat. S: Sauerstoff variiert



Vergleicht man die Ausbeuten an AN für 1:1:2 und 1:1:1 bei den höchsten gemessenen Schichtdicken, so erhält man Kat. 1 bei 0,7 cm: 1,02:1; Kat. 2 bei 1,5 cm: 1,28:1; Kat. S bei 0,4 cm: 1,25:1; d.h. die Ausbeute variiert bei Änderung der Sauerstoffkonzentration bei den Katalysatoren 2 und S entsprechend der veränderten Konzentration an Propylen (1:1,34), wie es für eine Reaktion 1. Ordnung zu erwarten ist. Beide Katalysatoren zeigen auch einen gleichartigen Verlauf der Kurve: Die Ausbeute an AN ist am höchsten beim höchsten Prozentsatz an Propylen, unabhängig vom Sauerstoffgehalt.

Anders verhält sich der Katalysator 1. Dieser fällt nicht nur in Bezug auf das Ausbeuteverhältnis aus der Reihe, bei dem unabhängig vom eingesetzten Propylen nahezu gleiche Mengen an AN entstehen, sondern auch in Bezug auf die Höhe der Ausbeuten. Die deutlich höchste Ausbeute entsteht beim Standardverhältnis 1:1:1,5.

Im folgenden sollen die einzelnen Katalysatoren etwas genauer bei den Verhältnissen der Sauerstoffvariation betrachtet werden.

Katalysator S: Wie frühere Versuche gezeigt haben, zeichnet sich der Katalysator S durch eine wesentlich höhere verfügbare Sauerstoffmenge aus als die beiden anderen Katalysatoren (siehe S. 61). Die Ursache dürfte in der etwa 100 mal so großen Oberfläche dieses Trägerkatalysators liegen.

Bei 1:1:2 beträgt der Sauerstoffverbrauch bei 0,15 cm etwa 200 M. Diese Menge ist aber bei den beiden anderen Mischungsverhältnissen im ursprünglichen Reaktionsgemisch nicht vorhanden. Trotzdem also praktisch bei 0,15

cm Schichtdicke bei 1:1:1 und 1:1:1,5 kein Sauerstoff mehr im austretenden Produktgemisch vorhanden ist, findet man noch einen erheblichen Propylenverbrauch, der sich allerdings nur zu geringem Teil in der Bildung von AN niederschlägt. So werden z.B. bei 1:1:1,5 zwar noch 45 M Propylen verbraucht, aber daraus nur noch 15 M AN gebildet. Dies wird auch erwartet, da der Katalysator bereits etwas reduziert ist.

Wie die Werte von 27 bzw. 32 M an entstandenem Stickstoff für 1:1:1 bzw. 1:1:1,5 zeigen, ist die Oxydation von Ammoniak umso stärker, je größer die Konzentration an Sauerstoff im Gas ist. Diese Oxydation zu Stickstoff ist etwa doppelt so groß wie beim Katalysator 1, obwohl dieser einen vergleichbaren Verbrauch an Propylen zeigt (siehe auch Diagramme 1 und 3).

Katalysator 1: Im Gegensatz zu den beiden anderen Katalysatoren ist der Propylenverbrauch bei der höchsten Schichtdicke von 0,7 cm bei 1:1:1 am geringsten. Hier macht sich wahrscheinlich ein Sauerstoffmangel an der Oberfläche (die beim Katalysator 1 im Verhältnis zum Katalysator S klein ist) bemerkbar. Dieser kann sich einstellen, da die Nachlieferung aus dem Inneren relativ langsam ist, der Umsatz an Propylen aber groß. Ab 0,4 bis 0,7 cm Schichtdicke steigt zwar der Propylenverbrauch noch nahezu linear um 20 M, doch entstehen die Produkte AN, Acetonitril und Kohlendioxid in etwa gleichen Mengen. Der hohe Prozentsatz an Kohlendioxid weist ebenfalls auf einen Sauerstoffmangel an der Oberfläche hin. Der Sauerstoffverbrauch zwischen 0,4 und 0,7 cm beträgt etwa 50 M (bei 1:1:2), entspricht also etwa dem für die Reak-

tion benötigten Sauerstoff.

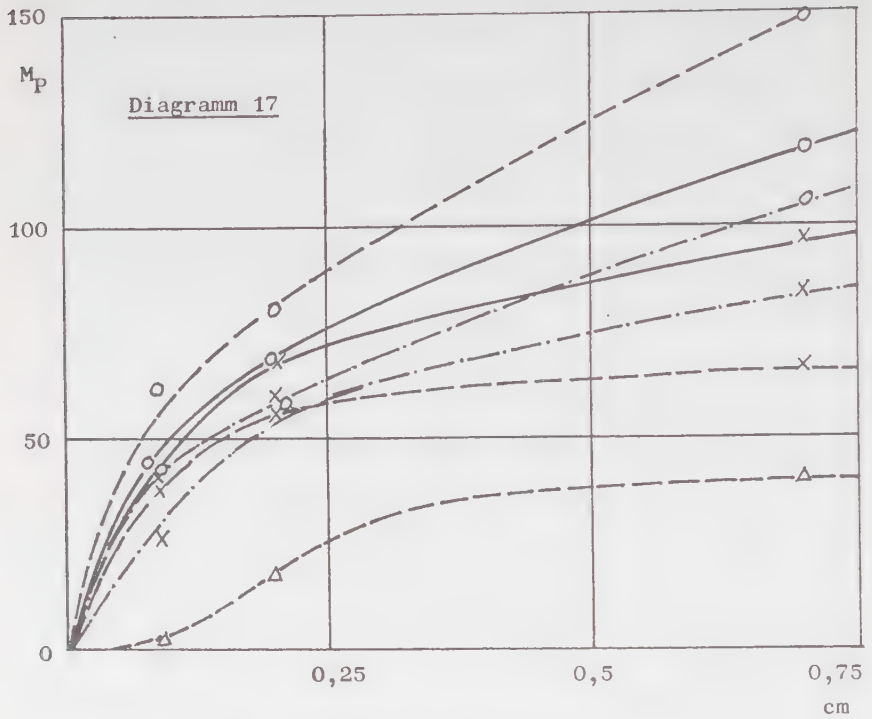
Bei 0,7 cm Schichtdicke werden etwa 10 (bei 1:1:1) bis 15 M Stickstoff (bei 1:1:1,5 und 1:1:2) gebildet. Wie sich also bei den Katalysatoren 1 und S zeigt, wird eine größere Menge an Ammoniak oxydiert, wenn mehr Sauerstoff vorhanden ist. Dies wird verständlich, wenn man die Konkurrenz von Sauerstoff und Ammoniak bei der Besetzung der reduzierten Zentren bedenkt (siehe S.81). Ist mehr Sauerstoff vorhanden, so werden mehr reduzierte Zentren durch diesen besetzt und Ammoniak kann nur noch leicht adsorbiert werden. Ammoniak aber, das locker adsorbiert ist, kann offensichtlich auch leichter oxydiert werden.

Katalysator 2: Bei diesem werden zwischen 35 (bei 1:1:2) und 65 M Sauerstoff (bei 1:1:1) verbraucht. Es bleibt also immer noch eine große Menge Sauerstoff im austretenden Gas übrig. Die verbrauchten Mengen von 35 bzw. 65 M Sauerstoff sind trotzdem im Verhältnis zum entstandenen AN, das 40 bzw. 50 M beträgt, zu niedrig. Sogar bei grossem Überschuß an Sauerstoff in der Gasphase wird dieser dem Katalysator entnommen, was wieder für eine Verwendung von Sauerstoff aus dem Inneren des Katalysators spricht.

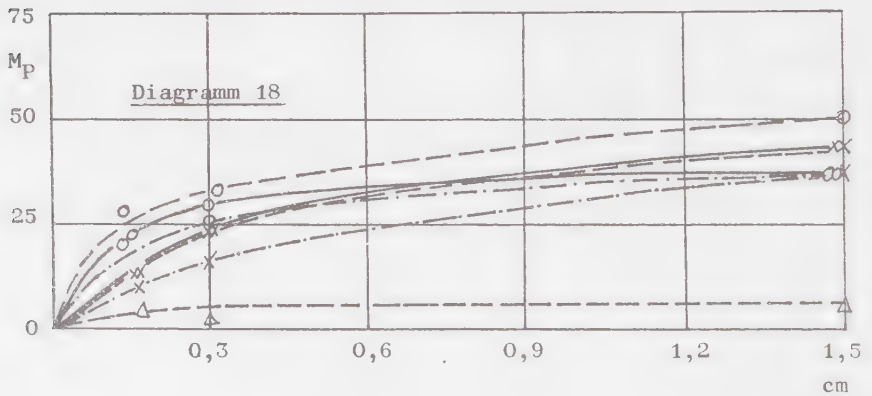
Variation des Ammoniaks:

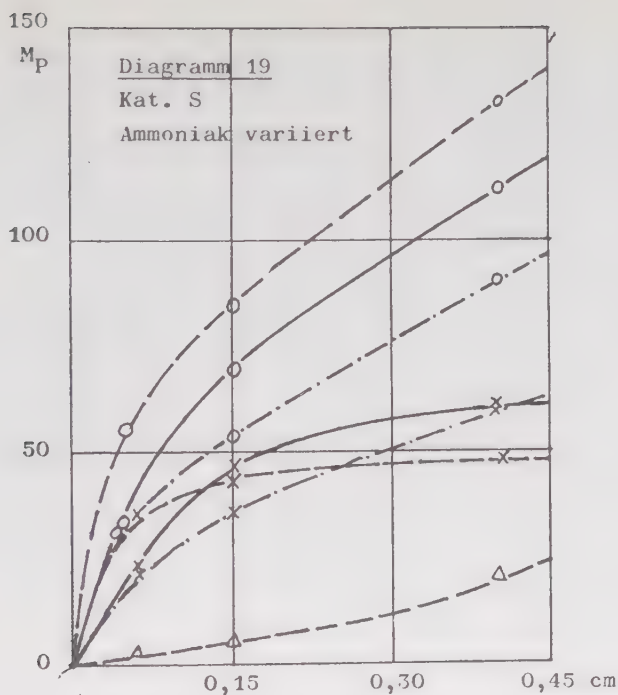
Wie die Versuche gezeigt haben, entsteht bei dem Verhältnis 1,5:0,5:1 in größerem Maßstab Acrolein statt AN, weshalb dies in die Diagramme 17 - 19 mit aufgenommen wurde. Berechnet man das Verhältnis der Ausbeuten an AN + Acrolein bei den höchsten Schichtdicken bei 1:0,5:1,5 und 1:1,5:1,5, so erhält man in Bezug auf die Variation des Propylens von 1:1,34: Kat. 1: 1,29; Kat. 2: 1,29;

Kat. 1: Ammoniak variiert



Kat. 2: Ammoniak variiert





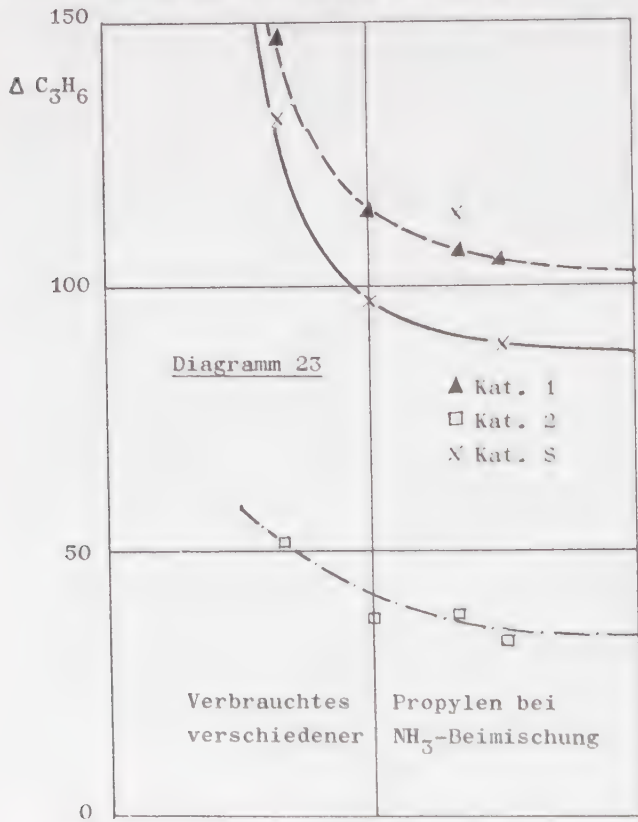
Kat. S: 1,16. Ein etwas kleineres Verhältniss für den Katalysator S ist verständlich, da dieser mehr Nebenreaktionen ergibt, besonders was die Oxydation von Ammoniak zu Stickstoff betrifft. Aus diesen Werten folgt also ebenfalls, daß die Bildung von AN und Acrolein bis zu den letzten Teilschritten über die gleichen Zwischenstufen erfolgt. Bemerkenswerterweise nimmt die Acroleinbildung nach dem Diagramm 2 auch für den Katalysator S bis zu einer Schichtdicke von 0,7 cm zu, bei der der Katalysator 1 sein Maximum hat. Dort ist dann die Menge an Acrolein mehr als doppelt so groß wie beim Katalysator 1 (6,2 statt 2,5), was wegen des Ammoniak-Mangels verständlich ist, während sie bis 0,4 cm kleiner war.

Ein interessanter Vergleich ergibt sich aus der Betrachtung des Propylenverbrauchs bei 1:1:2 und 1:1,5:1,5, sowie 1:0,5:1,5 und 1:1:1 in Tabelle 15. Jeweils bei zwei Verhältnissen ist ja der Prozentsatz an Propylen gleich.

Tabelle 15: Verbrauch an Propylen bei verschiedenen Mischungsverhältnissen

Verhältnis	% C_3H_6	% NH_3	1: ΔC_3H_6	2: ΔC_3H_6	S: ΔC_3H_6
1:1:2	25	25	114	37	97
1:1,5:1,5	25	37,5	105	33	89
1:0,5:1,5	33	16,7	147	51	152
1:1:1	33	33	106	38	114

Die Werte wurden auch in das Diagramm 23 eingezeichnet.



Aus der Tabelle ergibt sich eindeutig die wichtige Schlußfolgerung, daß je weniger Ammoniak in der Mischung ist, je mehr Propylen verbraucht wird. Daraus folgt weiter, daß sich Ammoniak und Propylen gegenseitig an den aktiven Zentren beeinflussen. Wie trotz der wenigen Punkte aus dem Diagramm 23 hervorgeht, kann jedoch der Propylenverbrauch durch das Ammoniak nicht auf Null heruntergedrückt werden. Auch diese Tatsache spricht für eine Adsorption des Ammoniaks an zweierlei Zentren.

Die Differenzen des Verbrauchs an Propylen für die zweierlei Mischungsverhältnisse mit gleichem Prozentsatz an Propylen aber verschiedenem Prozentsatz an Ammoniak sind am größten für den Katalysator 1, doch ist bei diesem auch der absolute Propylenverbrauch am größten. Um eine einheitliche Bezugsbasis zu haben, sollen alle Differenzen auf den größeren Propylenverbrauch, der als 100 gerechnet werden soll, bezogen werden. Diese umgerechneten Differenzen (mit Δ bezeichnet) sind in der Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 16: Mehrverbrauch an Propylen, wenn weniger Ammoniak in der Gasmischung ist

Verhältnis	% C_3H_6	Δ Kat. 1	Δ Kat. 2	Δ Kat. 3
1:1,2 zu 1:1,5:1,5	25	7,9	(10,2)	7,6
1:1:1 zu 1:0,5:1,5	33	27,2	27,3	(17,1)

Es werden also für alle Katalysatoren nahezu gleiche Differenzen gefunden, d.h. die Beeinflussung des Propylenverbrauchs durch Ammoniak ist bei allen Katalysatoren gleich. Dies ist dann zu erwarten, wenn alle Kata-

lysatoren gleichartige Adsorptionszentren haben.

Wie die Tabelle 16 eindeutig zeigt, ist eine Beeinflussung des Propylenverbrauchs bei kleinen Prozentsätzen an Ammoniak stark, nimmt dann mit steigender Ammoniak-Konzentration ab und strebt schließlich einem Endwert zu.

Im folgenden seien noch kurz die einzelnen Katalysatoren besprochen, wie sie sich bei einer Ammoniak-Variation verhalten.

Katalysator 1: Bei diesem Katalysator ist bereits ab 0,1 cm Schichtdicke bei 1:0,5:1,5 kein Ammoniak mehr im austretenden Gemisch. Deshalb biegt die Kurve der AN-Entstehung ab dieser Schichtdicke in ein konstantes Niveau um. Bei 0,7 cm werden in Bezug auf AN 61 % Acrolein gebildet.

Katalysator 2: Wie zu erwarten, wird bei diesem Katalysator am wenigsten Acrolein gebildet, bei 1,5 cm sind es bei 1:0,5:1,5 etwa 6 M, das sind 12,6 % der entstandenen AN-Menge. Daß praktisch bis zum Schluß genügend Ammoniak zur Reaktion vorliegt, beweisen die übereinstimmenden Kurven für 1:1:1,5 und 1:0,5:1,5.

Katalysator S: Bei diesem findet sich ab 0,05 cm Schichtdicke für 1:0,5:1,5 kein Ammoniak mehr im austretenden Gasgemisch. Ab dieser Schichtdicke bleibt auch das Niveau für AN praktisch konstant bei 48 M, liegt also etwa 1/4 niedriger als das für den Katalysator 1. Bei 0,4 cm werden in Bezug auf AN 42 % Acrolein gebildet, doch steigt diese Menge noch bei höheren Schichtdicken, wie ein Vergleich mit dem Diagramm 2 zeigt.

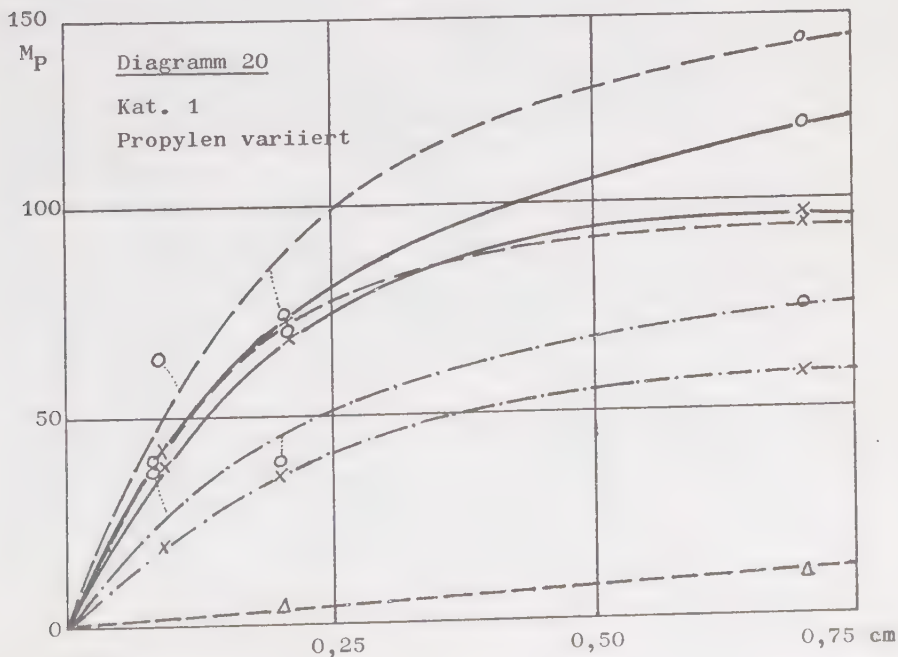
Addiert man bei allen drei Katalysatoren die bei 1,5:0,5:1

entstandene Acroleinmenge zur AN-Menge hinzu, so verlaufen zwar die Kurven für den Propylenverbrauch und die (AN- + Acrolein)-Menge in der richtigen Reihenfolge, doch erkennt man bei den Katalysatoren 1 und S deutlich, daß verstärkt Nebenreaktionen auftreten müssen, da die Kurven für AN und (AN + Acrolein) für 1:1:1,5 und 1:0,5:1,5 sehr nahe beieinander liegen. Daraus würde folgen, wenn kein Ammoniak mehr an den Katalysatoren adsorbiert ist, werden mehr Nebenprodukte gebildet. Dies wird später zu prüfen sein.

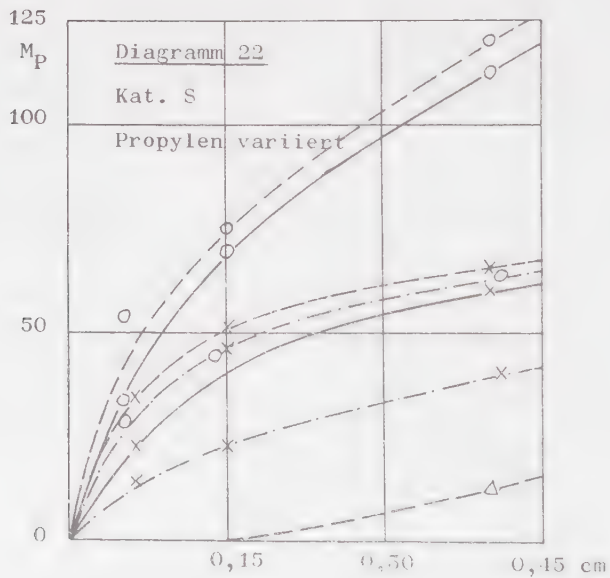
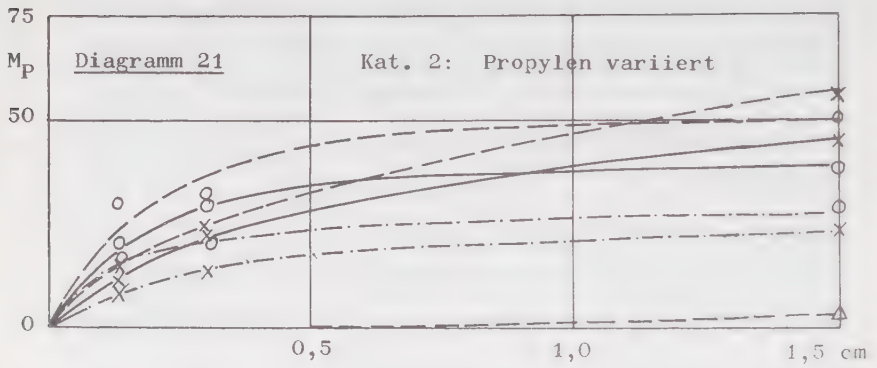
Variation des Propylens:

Bei der direkten Variation des Propylens änderte sich dieses in einem Verhältnis 1:2,24. Die Zwischenverhältnisse betragen 1:1,71 (0,5:1:1,5 zu 1:1:1,5) und 1:1,31 (1:1:1,5 zu 1,5:1:1,5).

In Bezug auf die größte Variation sollen die Ausbeuten



$\circ = \Delta C_3H_6$, $\times =$ Acrylnitril, $\Delta =$ Acrolein



an (AN + gegebenenfalls Acrolein) betrachtet werden: Kat. 1 bei 0,7 cm: 2,00; Kat. 2 bei 1,5 cm: 2,35; Kat. S bei 0,4 cm: 1,96. Diese Verhältnisse sind bis auf das des Katalysators 2 nicht sehr befriedigend.

Um einen besseren Überblick zu bekommen, seien noch die Zwischenverhältnisse betrachtet:

Kat. \ Soll	1,71	1,31
Kat. 1	1,70	1,06
Kat. 2	1,82	1,27
Kat. S	1,61	1,22

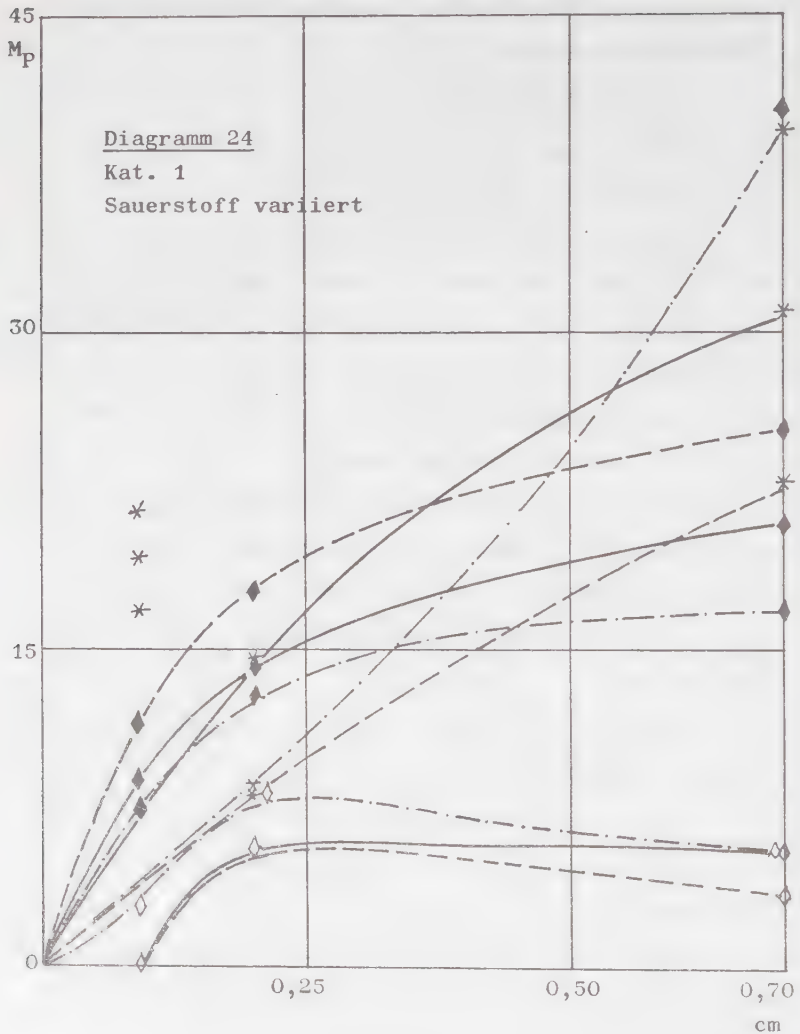
Die Werte für den Katalysator S liegen generell zu niedrig, was durch verstärkte Nebenreaktionen verständlich wird. Die Ausnahme bildet jedoch der Katalysator 1, bei dem ein Verhältnis völlig aus dem Rahmen fällt und zwar ist es der Wert bei Propylenüberschuß.

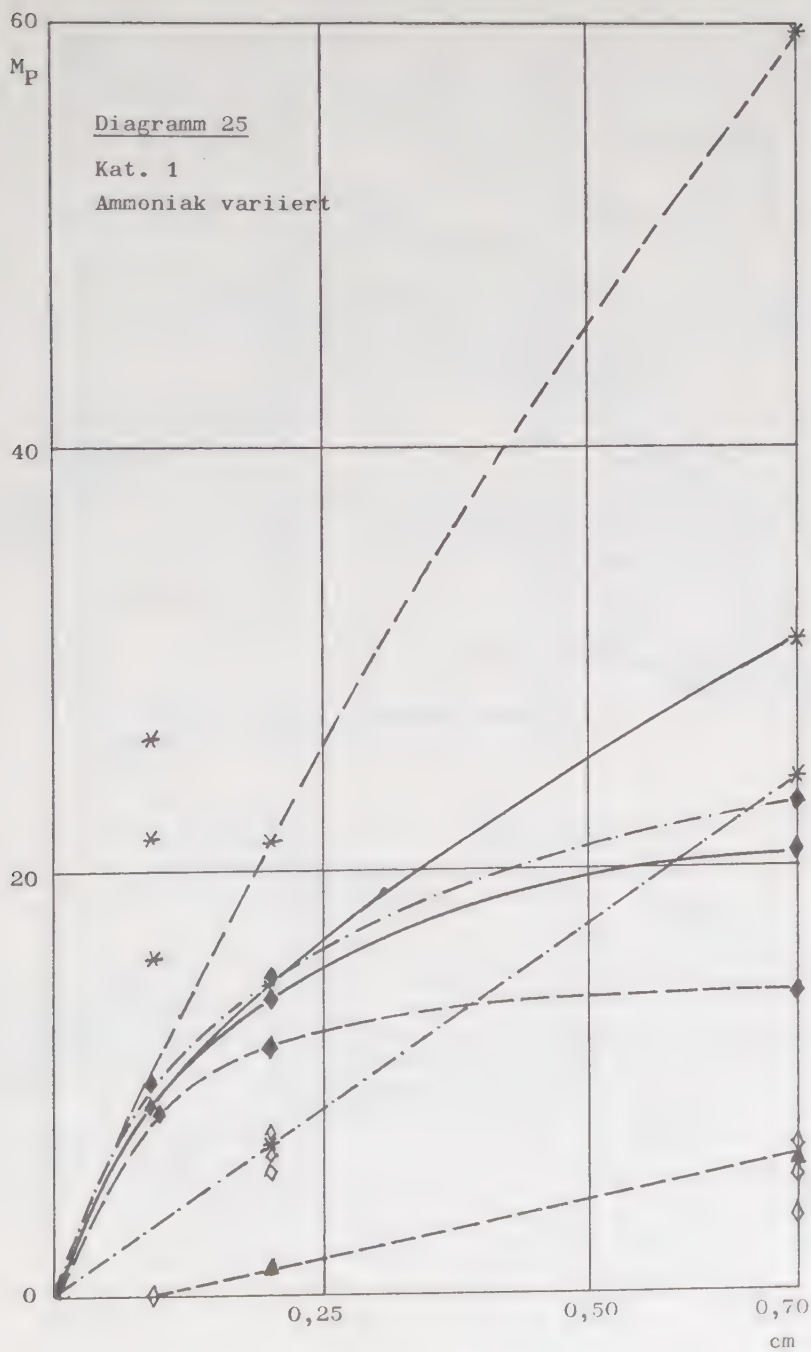
Mit großer Wahrscheinlichkeit ist die Ursache für diesen zu kleinen Wert wieder ein Sauerstoffmangel, der sich durch langsame Nachlieferung bemerkbar macht, wie er auch bei den Versuchen zur Sauerstoffvariation beschrieben wurde.

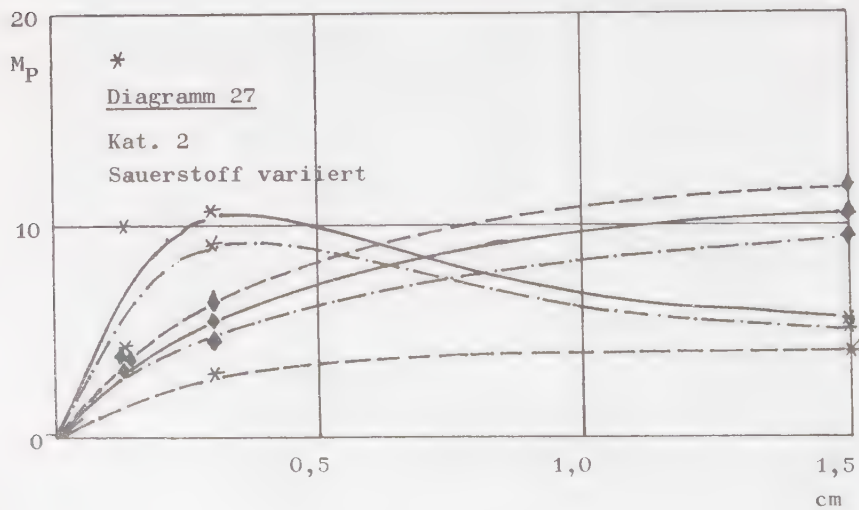
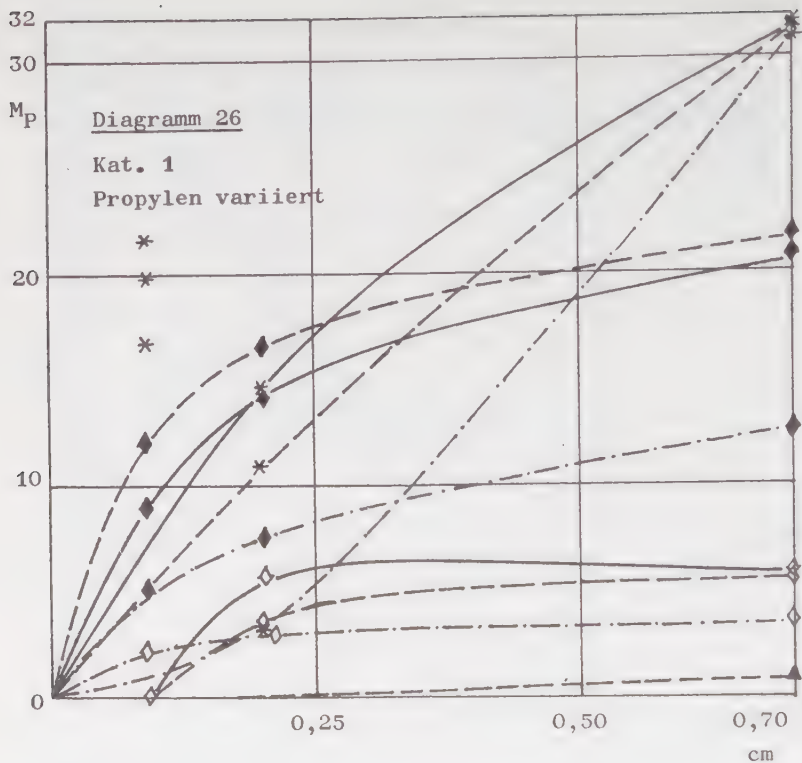
Bei der höchsten Schichtdicke wird bei allen drei Katalysatoren Acrolein gebildet. Die Prozentzahlen in Bezug auf AN betragen: Kat. 1: 11 %; Kat. 2: 6 %; Kat. S: 19 %. Beim Katalysator S ist also der stärkste Mangel an Ammoniak zu finden.

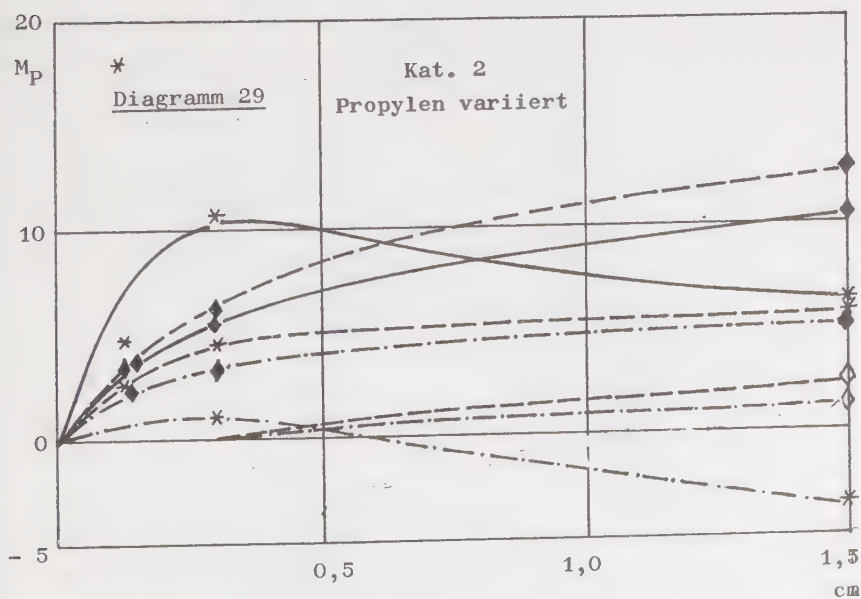
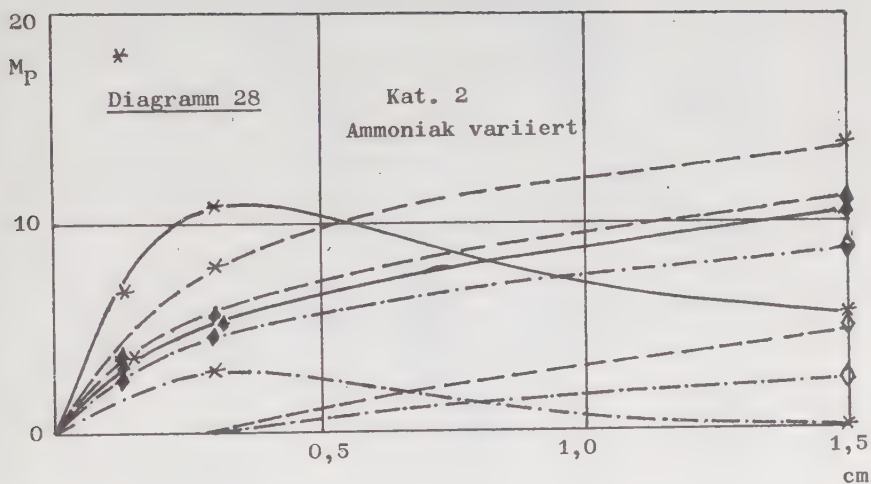
Addiert man die erhaltene Acroleinmenge zur AN-Menge hinzu, so erhält man die zum Propylenverbrauch parallele Reihenfolge der Produktausbeuten.

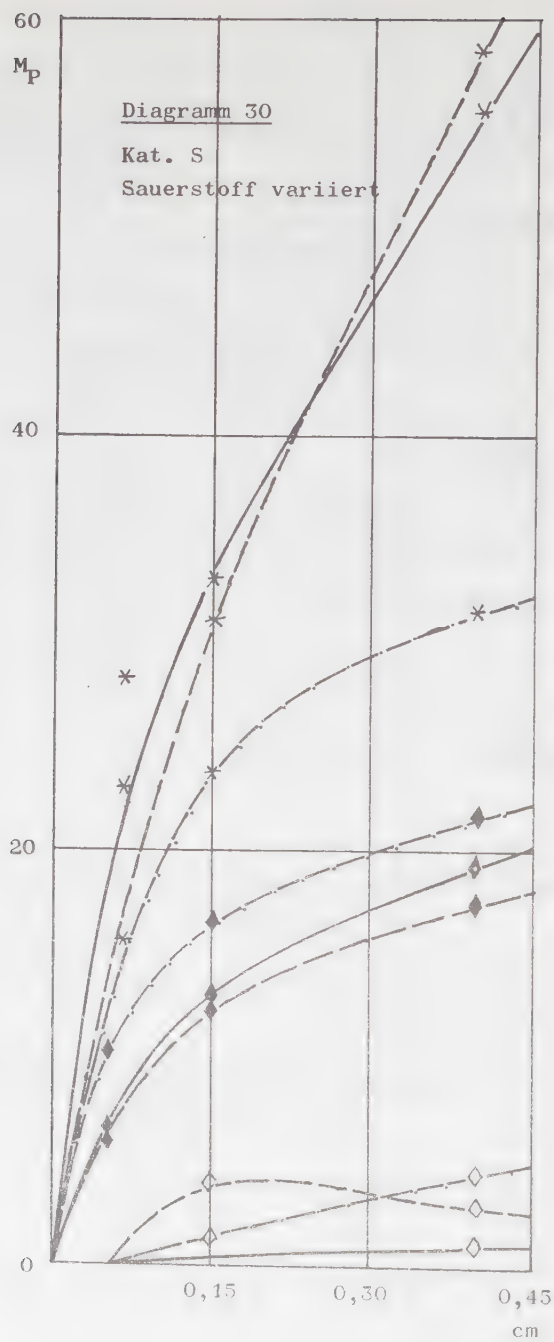
Zur Bezeichnung der Diagramme: - - - - - bedeutet mehr Propylen, ——— das Standardverhältnis 1:1:1,5 und — · — · — weniger Propylen. $\diamond$ = HCN, * = CO_2 , $\blacklozenge$ = Acetonitril, $\blacktriangle$ = Acetaldehyd.











M_P

Diagramm 31

Kat. S

Ammoniak variiert

60

40

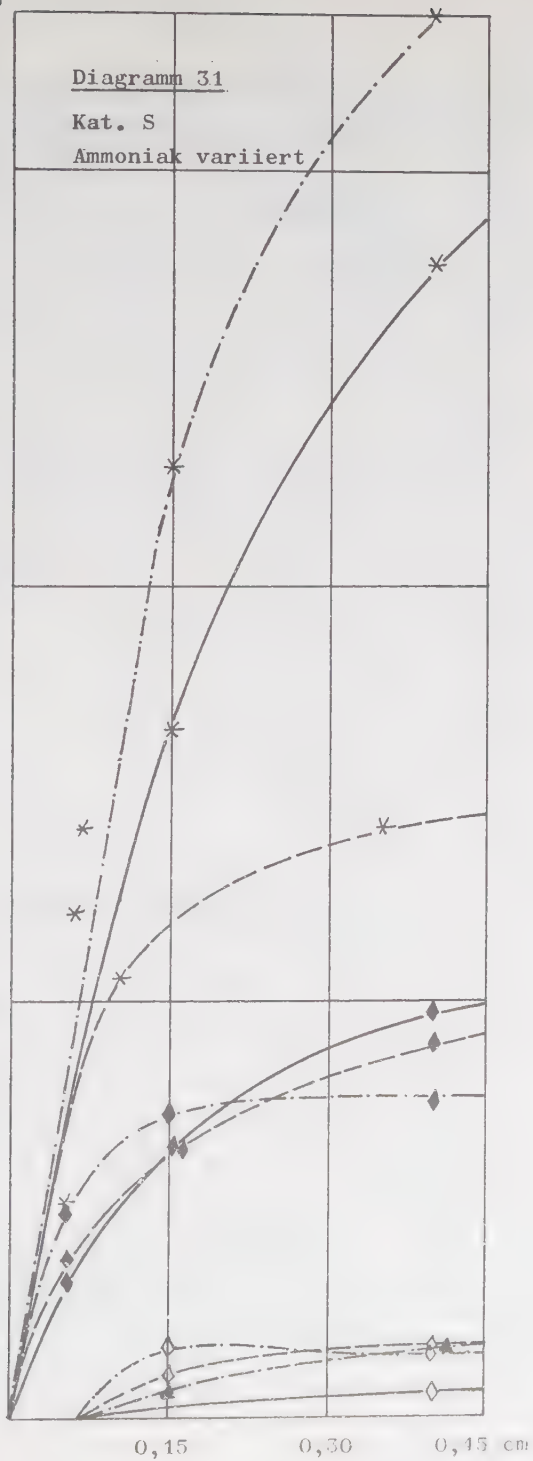
20

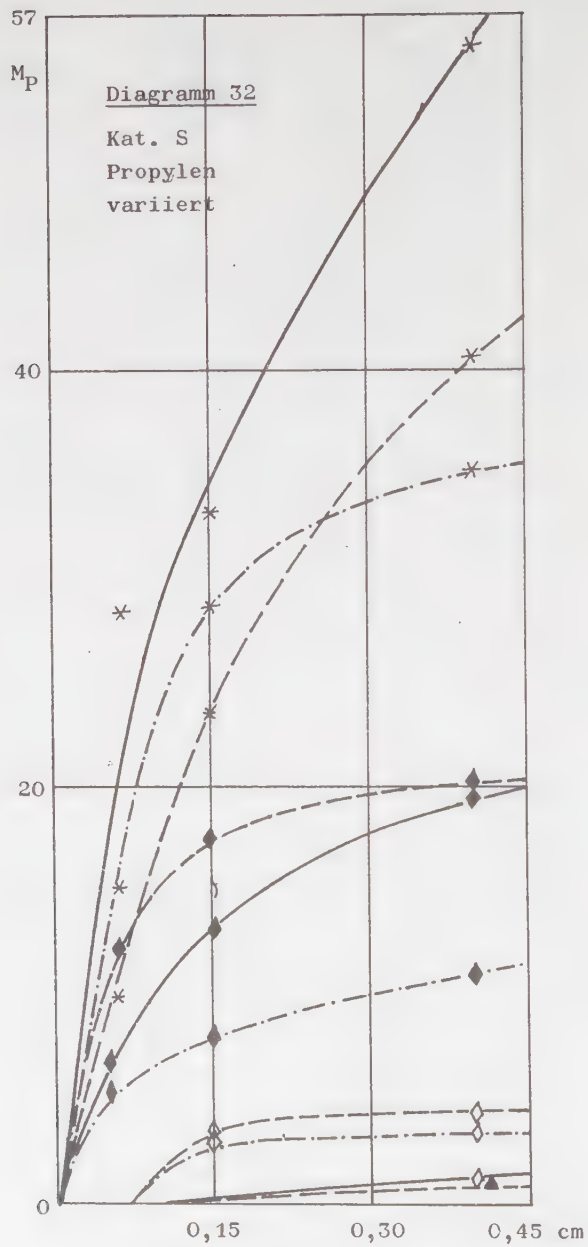
0

0,15

0,30

0,45 cm





9. 2. Betrachtung der Nebenprodukte Kohlendioxid, Blausäure, Acetonitril und Acetaldehyd

Acetonitril: Wie bereits an anderer Stelle ausgeführt, wird beim Standardverhältnis 1:1:1,5 Acetonitril in etwa 22,5 % der Menge von AN gebildet. Inwieweit dieses Verhältnis bei der Variation des Mischungsverhältnisses gefunden wird, zeigen die folgenden Ergebnisse.

Katalysator 1: Sauerstoffvariation: Die mit Abstand größte Acetonitrilmenge entsteht bei 1:1:1. Dies wird auf Grund der Ergebnisse der Hauptreaktion erwartet. Da jedoch zu wenig AN gebildet wird (wegen Sauerstoffmangel) entstehen sogar 28 % Acetonitril. Ammoniakvariation: Am meisten Acetonitril wird gebildet, wenn am meisten Ammoniak im Gemisch ist, im Gegensatz zu AN. Es werden 27,6 % Acetonitril gebildet. Propylenvariation: Die entstandene Menge AN ist bei 1,5:1:1,5 bei höheren Schichtdicken etwas niedriger wie bei 1:1:1,5, Acetonitril bei 1,5:1:1,5 jedoch immer deutlich höher.

Damit wird bei der Variation von allen drei Gasen deutlich, daß je weniger Sauerstoff im Gemisch ist, desto mehr Acetonitril als Nebenprodukt gebildet wird. Wie bereits bemerkt, ist der Sauerstoffeinfluß beim Katalysator 1 besonders hoch, da eine Nachlieferung nicht so leicht möglich ist, was mit diesen Zahlen weiter untermauert wird.

Katalysator 2: Es werden bei allen Versuchen die erwarteten Mengen an Acetonitril gebildet.

Katalysator S: Das Verhältnis stimmt im großen und ganzen bei der Propylen- und Sauerstoffvariation, nur fällt auf, daß die Kurve für Acetonitril etwas länger ansteigt. Dies

ist bei der Ammoniak-Variation beim Standardverhältnis 1:1:1,5 besonders deutlich zu sehen, bei dem zwar die Menge an Acetonitril ab 0,15 cm noch ansteigt, die Menge an AN jedoch nicht mehr. Dabei befinden sich weder Sauerstoff noch Ammoniak im austretenden Gasgemisch. Daraus folgt, daß sich auch beim Katalysator S ein Sauerstoffeinfluß bemerkbar macht, der jedoch wesentlich weniger deutlich als beim Katalysator 1 auftritt, wie es nach den bisherigen Versuchsergebnissen zu erwarten war. Zusammenfassend kann damit gesagt werden, daß in den meisten Fällen das erwartete Verhältnis gefunden wird. Eine leichte Verschiebung durch vermehrte Entstehung von Acetonitril ergibt sich nur dort, wo sich Sauerstoffmangel bemerkbar macht.

Blausäure:

Wie bereits bemerkt wurde, entsteht Blausäure aus dem C₁-Bruchstück bei der Spaltung der AN-Vorstufe in ein C₁- und ein C₂-Bruchstück. Aus letzterem wird schließlich Acetonitril gebildet. Handelt es sich bei diesem Bruchstück um Formaldehyd, wie in der Reaktionsfolge auf S. 92 gezeigt wurde, so kann dieses einmal mit Ammoniak zu Blausäure und zum anderen ohne Ammoniak zu Kohlendioxid oxydiert werden. Damit dürften sich im wesentlichen zwei Effekte bemerkbar machen: Eine allgemeine Hebung der Nebenreaktionen bei Mangel an Sauerstoff und insbesondere an Ammoniak, durch die aber bevorzugt die Bildung von Kohlendioxid begünstigt wird, und eine größere Wahrscheinlichkeit der Blausäurebildung mit steigendem Ammoniakprozentsatz.

Eine genaue Betrachtung der Katalysatoren ergibt folgendes:

Katalysatoren 1 und S: Die Kurven der entstandenen Blausäuremengen verlaufen bei beiden Katalysatoren sehr ähnlich, deshalb seien diese zusammen diskutiert.

Sauerstoffvariation: Bei kleinen Umsätzen wird die größte Blausäuremenge bei größter Sauerstoffkonzentration gebildet (1:1:2), doch sinkt die gebildete Menge schon ab 0,2 cm Schichtdicke wieder ab. Dieses Absinken der gebildeten Mengen, das bei mehreren Versuchen beobachtet wird, kann leicht erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Vorstufe der Blausäure erst desorbiert und dann zur eigentlichen Reaktion wieder adsorbiert wird. Während der Zeit der Formaldehydbildung, der Desorption und Adsorption kann leicht adsorbiertes Ammoniak bereits wieder desorbiert und an einem entfernteren Zentrum adsorbiert oder oxydiert worden sein. Denn je mehr Ammoniak umgesetzt ist, d.h. je weniger unerklärlich verschwundenes Ammoniak gefunden wird, wie es bei höheren Schichtdicken der Fall ist, umso kleiner ist die Wahrscheinlichkeit, daß Blausäure statt Kohlendioxid gebildet wird.

Ammoniakvariation: Bei dieser entsteht zunächst am meisten Blausäure, wenn am wenigsten Ammoniak, d.h. mehr Sauerstoff und Propylen vorhanden sind. Wie bei der Sauerstoffvariation sinkt aber dann die Menge an Blausäure ab. Erst ab Schichtdicken um 0,4 cm gewinnt die höhere Ammoniakkonzentration an Bedeutung, sodaß bei dieser die höchsten Blausäuremengen entstehen.

Propylenvariation: Auch bei dieser ist zunächst die Blausäureproduktion am höchsten, wenn am meisten Sauerstoff vorhanden ist, um dann, wie erwartet, abzusinken. Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß für die Kata-

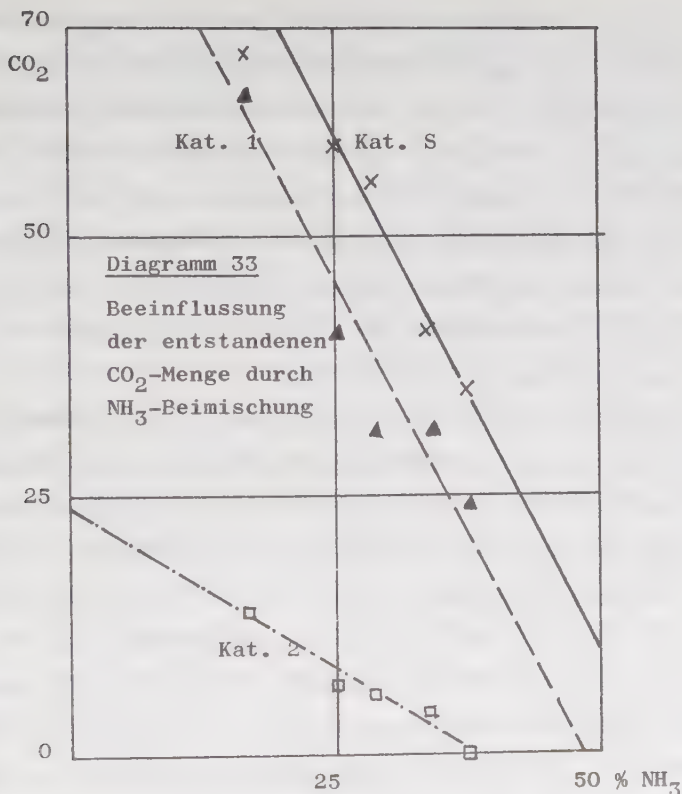
lysatoren 1 und S bei kleinen Schichtdicken am meisten Blausäure gebildet wird, wenn am meisten Sauerstoff im Gemisch ist. Wenn jedoch der Sauerstoff zur Reaktion verbraucht ist, wirkt sich eine größere Menge an Propylen (bei Propylen- und Sauerstoffvariation) und eine größere Menge an Ammoniak (bei Ammoniakvariation) günstig auf die Blausäurebildung aus. Dies ist im Einklang mit dem obigen Schema.

Katalysator 2: Ammoniakvariation: Bei dieser entsteht am meisten Blausäure, wenn am meisten Sauerstoff im Gemisch ist. Propylenvariation: Am meisten Blausäure entsteht, wenn am meisten Propylen im Gemisch ist. Beide Ergebnisse sind zu verstehen unter der Voraussetzung, daß immer genug Sauerstoff zur Oxydation vorhanden ist, was ja auch der Fall ist.

Kohlendioxid:

Bei einer rohen Betrachtung der Diagramme 24 - 32 fällt sofort auf, daß am meisten Kohlendioxid gebildet wird, wenn am wenigsten Ammoniak im Gemisch ist. Um diesen Sachverhalt quantitativ zu erfassen, wurde das Diagramm 33 gezeichnet, in das die Menge Kohlendioxid gegen % Ammoniak eingezeichnet ist. Da die Verhältnisse der Propylenvariation herausfallen, wurden diese in das Diagramm nicht mit eingezeichnet. Durch die übrigen Meßpunkte kann in guter Näherung eine Gerade gelegt werden, d.h. daß die Menge Kohlendioxid linear mit steigendem Ammoniakgehalt im Ausgangsgas abnimmt.

Daraus folgt eindeutig, daß die Totaloxydation von Propylen und die Adsorption von Ammoniak zum Teil an den gleichen Zentren erfolgt. Wenn Propylen und Ammoniak in



genau der gleichen Weise umgesetzt würden, dürfte bereits dann kein Kohlendioxid mehr entstehen, wenn Propylen und Ammoniak zu gleichen Prozentsätzen im Reaktionsgemisch vorhanden sind, da ja Ammoniak schneller vom Katalysator aufgenommen wird. Die Totaloxydation von Propylen wird aber (extrapoliert) erst bei ca. 50 % Ammoniak, d.h. 20 % Propylen unterdrückt. Dies weist wiederum auf zwei verschiedene Adsorptionsarten für Ammoniak hin. Schließlich sei wieder kurz jeder Katalysator einzeln diskutiert.

Katalysator S: Sauerstoffvariation: Es entsteht mit Ab-

stand am wenigsten Kohlendioxid, wenn am wenigsten Sauerstoff, d.h. mehr Propylen und Ammoniak im Gemisch sind, im Gegensatz zu AN. Die Kohlendioxidproduktion steigt dabei von 0,15 cm bis 0,4 cm um das Doppelte, obwohl ab 0,15 cm kein Sauerstoff mehr vorhanden ist; die Menge an AN steigt dagegen nur noch um 50 %. Propylenvariation: Mit Abstand am meisten Kohlendioxid entsteht bei 1:1:1,5. Propylenmengen darüber und darunter bringen nur etwa $\frac{2}{3}$ dieser Ausbeute an Kohlenmonoxid.

Katalysator 1: Bei diesem Katalysator ist auffallend, daß bei 0,09 cm im Verhältnis zu viel Kohlendioxid entsteht. Hierbei dürfte es sich um einen experimentellen Fehler handeln, der bei diesem Reaktor aufgetreten ist. Es wurden die Kohlendioxidwerte in Bezug auf die Reaktion im leeren Reaktor ungenau korrigiert, da ein ähnlicher Fehler auch beim Katalysator 2 beobachtet wird. Der leere Reaktor liefert relativ hohe Kohlendioxidmengen, die zum Teil in der Größenordnung der katalytisch entstandenen liegen können.

Sauerstoffvariation: Am wenigsten Kohlendioxid wird gebildet, wenn am wenigsten Sauerstoff im Gasgemisch ist, wie es auch beim Katalysator S gefunden wurde.

Propylenvariation: Bei 0,7 cm Schichtdicke liegen alle Kohlendioxidwerte nahe beieinander. Bei 0,2 cm entsteht wie beim Katalysator S die größte Menge an Kohlendioxid beim Standardverhältnis 1:1:1,5, die kleinste Menge jedoch, wenn am wenigsten Propylen vorhanden ist; dies ist verständlich, da, wie bereits bemerkt wurde, dieser Katalysator seinen Sauerstoff nicht so leicht abgibt.

Katalysator 2: Bei diesem ist die entstandene Kohlendi-

oxidmenge mit Abstand am geringsten, weshalb er als der selektivste der Katalysatoren erscheint. Da aber sogar bei 1:1:1 noch Sauerstoff im austretenden Gas gefunden wird und auch das Ammoniak noch nicht lange verbraucht ist, Kohlendioxid aber erst dann bevorzugt gebildet wird, wenn sich im austretenden Gas kein Ammoniak mehr findet, ist dies nicht anders zu erwarten. Ammoniakvariation: Bei 1:0,5:1,5 tritt der einzige wesentlich erhöhte Wert an Kohlendioxid auf, der etwa dreimal so hoch ist, wie der Schnitt der übrigen Werte. Sauerstoffvariation: Am wenigsten Kohlendioxid wird gefunden, wenn am wenigsten Sauerstoff, d.h. mehr Ammoniak im Reaktionsgas ist. Dies wurde also übereinstimmend bei allen drei Katalysatoren gefunden. Propylenvariation: Am wenigsten Kohlendioxid tritt auf, wenn am wenigsten Propylen, d.h. viel Ammoniak vorhanden ist, wie es zu erwarten war.

Schließlich sei noch kurz das gegenseitige Verhalten der Kurven von Blausäure und Kohlendioxid bei den verschiedenen Mischungsverhältnissen der Reaktionsgase diskutiert. Einen Überblick gibt die folgende Zusammenstellung.

Kat.	Variation	Verhalten der Kurven	Mehr HCN bei mehr
1	O ₂ C ₃ H ₆ NH ₃	entgegengesetzt entgegengesetzt erst gleich dann entgegen.	O ₂ C ₃ H ₆ NH ₃
2	O ₂ C ₃ H ₆ NH ₃	gleich gleich gleich	O ₂ C ₃ H ₆ O ₂ + NH ₃
S	O ₂ C ₃ H ₆ NH ₃	erst gleich dann entgegen. entgegengesetzt erst gleich dann entgegen.	O ₂ + NH ₃ C ₃ H ₆ NH ₃

Die Aufstellung zeigt genau die Ergebnisse, die auch erwartet werden. Je mehr Ammoniak im Gemisch ist, desto stärker wird die Oxydation zu Kohlendioxid unterdrückt, dadurch entsteht also relativ mehr Blausäure. Je mehr Sauerstoff im Gemisch ist, desto weniger ist der Katalysator reduziert, desto weniger Kohlendioxid entsteht also und damit relativ mehr Blausäure. Da bei höherem Propylengehalt mehr AN gebildet werden kann und Acetonitril bzw. Blausäure ein Spaltprodukt davon ist, das weiter reagiert hat, muß mehr Blausäure gebildet werden, wenn mehr Propylen vorhanden ist (siehe auch S. 116 f.).

Die Blausäurebildung stellt also einen kleinen aber relativ konstanten Faktor dar, während die Kohlendioxidbildung stark variiert, wobei unter geeigneten Bedingungen große Mengen entstehen können.

Acetaldehyd:

Wie die Diagramme zeigen, entsteht Acetaldehyd als das Nebenprodukt mit dem geringsten Anteil. Dies ist nicht anders zu erwarten, da es als Oxydationsprodukt der Vorstufe von Acrolein aufzufassen ist.

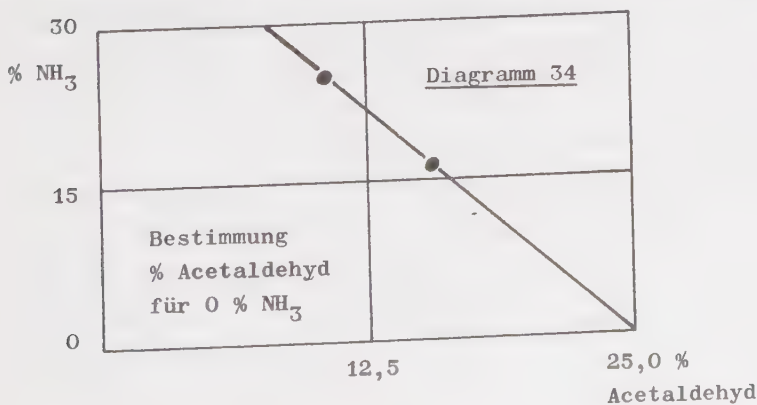
Wie beim AN und Acetonitril wird auch hier ein konstantes Verhältnis erwartet. Da Acetaldehyd nur bei großem Ammoniakunterschub entsteht, kann dieser Faktor nur für die Mischungsverhältnisse 1:0,5:1,5 und 1,5:1:1,5 berechnet werden, wobei der relativ stärkere Ammoniakmangel bei 1:0,5:1,5 auftritt (16,7 % Ammoniak gegenüber 25,0 % Ammoniak). Da in erster Linie bei der Reaktion AN und Acetonitril entstehen, könnte dieses Verhältnis mit der Ammoniakmenge variieren. In der Tabelle 17 sind die verschiedenen Prozentsätze an Acetaldehyd aufgeführt.

Tabelle 17: Verhältnis Acetaldehyd zu Acrolein bei verschiedenen Mischungsverhältnissen

Kat.	Verhältnis	Acetald.	Acrolein	% Acetald.	% NH ₃
1	1:0,5:1,5	6,5	39	16,7	17,5
	1,5:1:1,5	1,1	9,4	11,7	25
S	1:0,5:1,5	3,2	22	14,5	17,5
	1,5:1:1,5	1,2	12,8	9,4	25

Wie sich aus der Tabelle ergibt, wirken sich in der Tat die Prozentsätze an Ammoniak auf das Verhältnis aus und zwar derart, daß bei mehr Ammoniak weniger Acetaldehyd als Nebenprodukt gebildet wird. Wie bereits bemerkt, wird ja, solange Ammoniak vorhanden ist, bevorzugt das Nitril gebildet. Beim Katalysator 2 wurde kein Acetaldehyd gefunden.

Trotz der großen Ungenauigkeiten wegen der geringen entstandenen Mengen an Acetaldehyd sind die Zahlen jeweils für die Ammoniak- und die Propylenvariation ziemlich nahe. Aus den Zahlen geht eindeutig hervor, daß bei zuwenig Ammoniak relativ mehr an Acetaldehyd gefunden wird, als bei zuviel Propylen. Die durchschnittlichen Prozentsätze liegen bei 17,5 % Ammoniak bei 15,6 % Acetaldehyd und



bei 25 % Ammoniak bei 10,5 % Acetaldehyd. Extrapoliert man diese Werte auf 0 % Ammoniak, wie es in dem Diagramm 34 geschehen ist, so erhält man einen Wert von 25 % Acetaldehyd. Soviel Acetaldehyd würde also als Nebenprodukt der Acroleinbildung entstehen, wenn Propylen nur mit Sauerstoff reagiert. Beim AN wurden 22,5 % Acetonitril gebildet. Die beiden Werte sind also in sehr guter Übereinstimmung, obwohl die Extrapolation nur mit zwei Werten durchgeführt werden konnte. Damit ist bewiesen, daß die Entstehung von Acrolein und Acetaldehyd über die gleichen Vorstufen verläuft, wie diejenige von AN und Acetonitril (siehe S. 69 ff.).

10. Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Reaktion

Die Versuche wurden für den Katalysator 1 bei 0,4 cm, für den Katalysator 2 bei 1,5 cm und für den Katalysator S bei 0,2 cm durchgeführt, bei Schichtdicken also, bei denen die entstandenen Produktmengen etwa gleich sind, was bessere Vergleiche ermöglicht.

Besonders wichtig zur Erhärtung des Modells eines Reaktionsmechanismus sind Berechnungen der Aktivierungsenergien. Darüber hinaus kann aber auch eine einfache Betrachtung der bei den verschiedenen Temperaturen umgesetzten Mengen an Ausgangsgas und den daraus entstehenden Produkten interessante Aufschlüsse in Bezug auf den Reaktionsmechanismus geben. Deshalb sei zunächst dieser Aspekt der Temperaturänderung genauer besprochen.

10. 1. Veränderung der Produktmengen mit der Temperatur

Als Beginn der Reaktion kann eine Temperatur von 280 °C angesehen werden.

Bei dieser Temperatur werden außer AN noch Acetonitril und Kohlendioxid als Produkte gebildet, deren Verhältnisse jedoch von denen bei 450 °C wesentlich verschieden sind: In Bezug auf AN entsteht Acetonitril in mehr als der doppelten Menge. Entsprechend der großen Menge an Acetonitril wird als C₁-Bruchstück ausschließlich Kohlendioxid gefunden. Überraschenderweise wird Blausäure erst ab ca. 390 °C bei den Katalysatoren 1 und S und ab 450 °C bei dem Katalysator 2 gebildet. An sich wäre zu erwarten gewesen, daß gerade bei niedrigen Temperaturen mehr Blausäure gebildet wird, da auch wegen der bei tieferen Temperaturen höheren Ammoniakadsorption dieses in wesentlich

höherer Konzentration vorliegt. Dies ist aber gerade nicht der Fall. Eine Erklärung wird mit Hilfe folgender Annahmen möglich, die später erhärtet werden können:

1. Der größte Teil des Ammoniaks wird nur leicht adsorbiert, worauf die geringere Adsorption bei höherer Temperatur hinweist. Ein Teil des Ammoniaks wird jedoch auch fest gebunden und genau dieser ist es, der zunächst zu einer Reaktion zur Verfügung steht. Pro aktives Zentrum ist aber eine festere Bindung von Ammoniak nur für ein Molekül möglich. Diese festere Bindung erfolgt an einer Sauerstoff-Fehlstelle.
2. Wenn nach dem Schema auf S. 92 bei der Spaltung der Vorstufe von AN als C_1 -Bruchstück Formaldehyd gebildet wird, was nach der Theorie auf S. 86 ff. offensichtlich an einem B-Zentrum erfolgt, so muß der Formaldehyd an einem benachbarten O_B -Ion adsorbiert bleiben und dort weiter umgesetzt werden. Solch eine festere Adsorption könnte wegen der niedrigen Temperatur möglich sein.

Eine einschneidende Änderung der Beweglichkeit tritt bei den Katalysatoren 1 und S erst ab ca. $390^\circ C$ und bei dem Katalysator 2 wegen des kristallinen Aufbaus noch später, bei ca. $420^\circ C$ auf. Wie bereits bei der Darstellung der Katalysatoren bemerkt wurde, findet bei ca. $380^\circ C$ eine Rekristallisation der amorphen Katalysatoren statt, was auf eine höhere Beweglichkeit der Gitterbausteine bei dieser Temperatur hinweist.

Daß bei $400^\circ C$ wesentliche Veränderungen in den Katalysatoren vor sich gehen, erkennt man sofort bei der Betrachtung der im folgenden diskutierten Arrhenius-Diagramme.

10. 2. Berechnung und Auswertung der Aktivierungsenergien

Die Aktivierungsenergien (im folgenden als AE abgekürzt) wurden, wie üblich, über Arrhenius-Diagramme bestimmt.

Die Berechnung erfolgte nach folgender Gleichung:

$$q = (\log P_{M1} - \log P_{M2}) \cdot 2,3 \cdot R / (1/T_1 - 1/T_2).$$

Dabei ist T die absolute Temperatur und R die Gaskonstante mit dem Wert von 1,9867 [cal./°C].

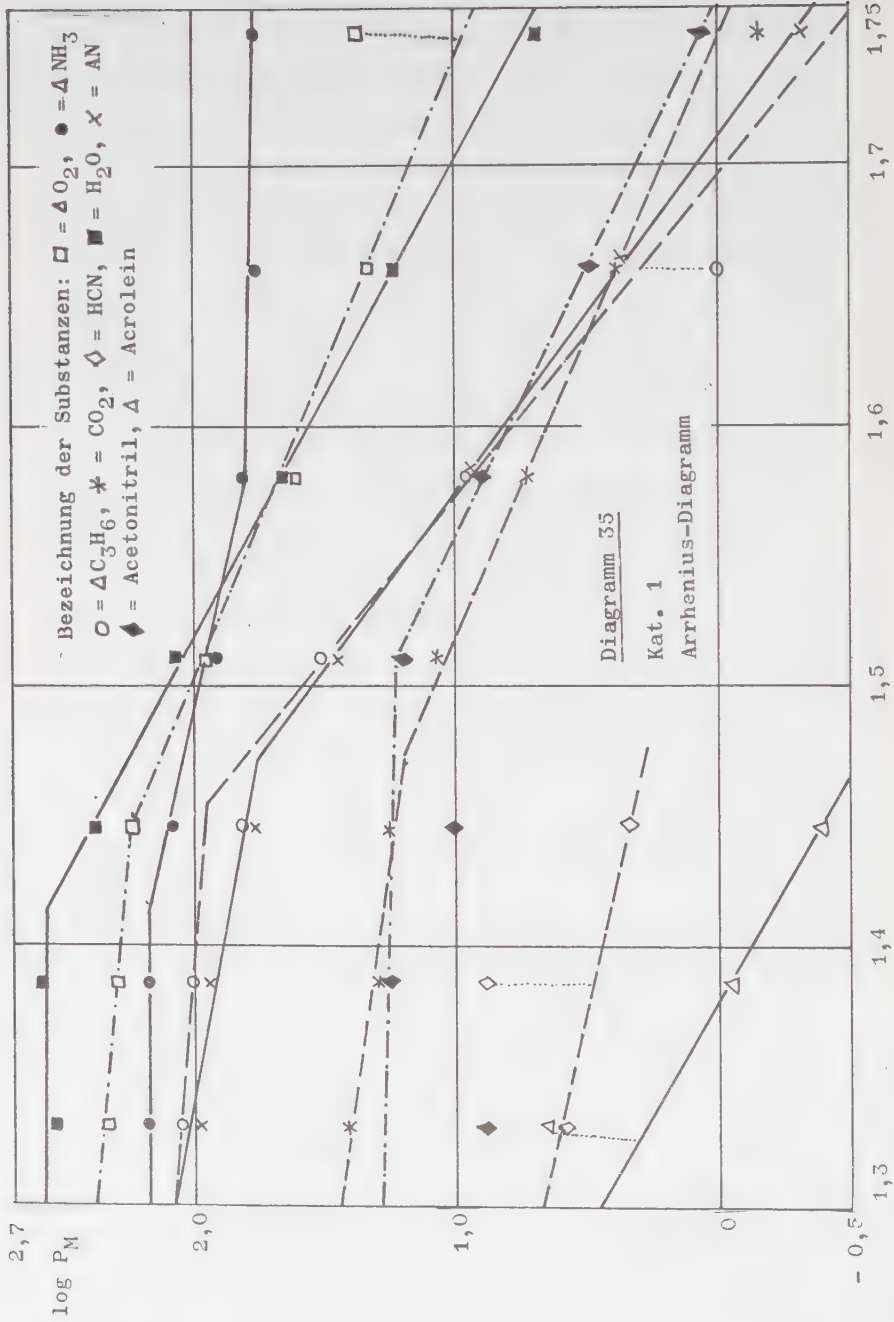
Die AE wurden, wo es möglich war, für folgende Produkte bestimmt: Kohlendioxid, Blausäure, Wasser, Acetonitril, Acrolein und Acrylnitril und zusätzlich für den Verbrauch (Δ) an Sauerstoff, Propylen und Ammoniak.

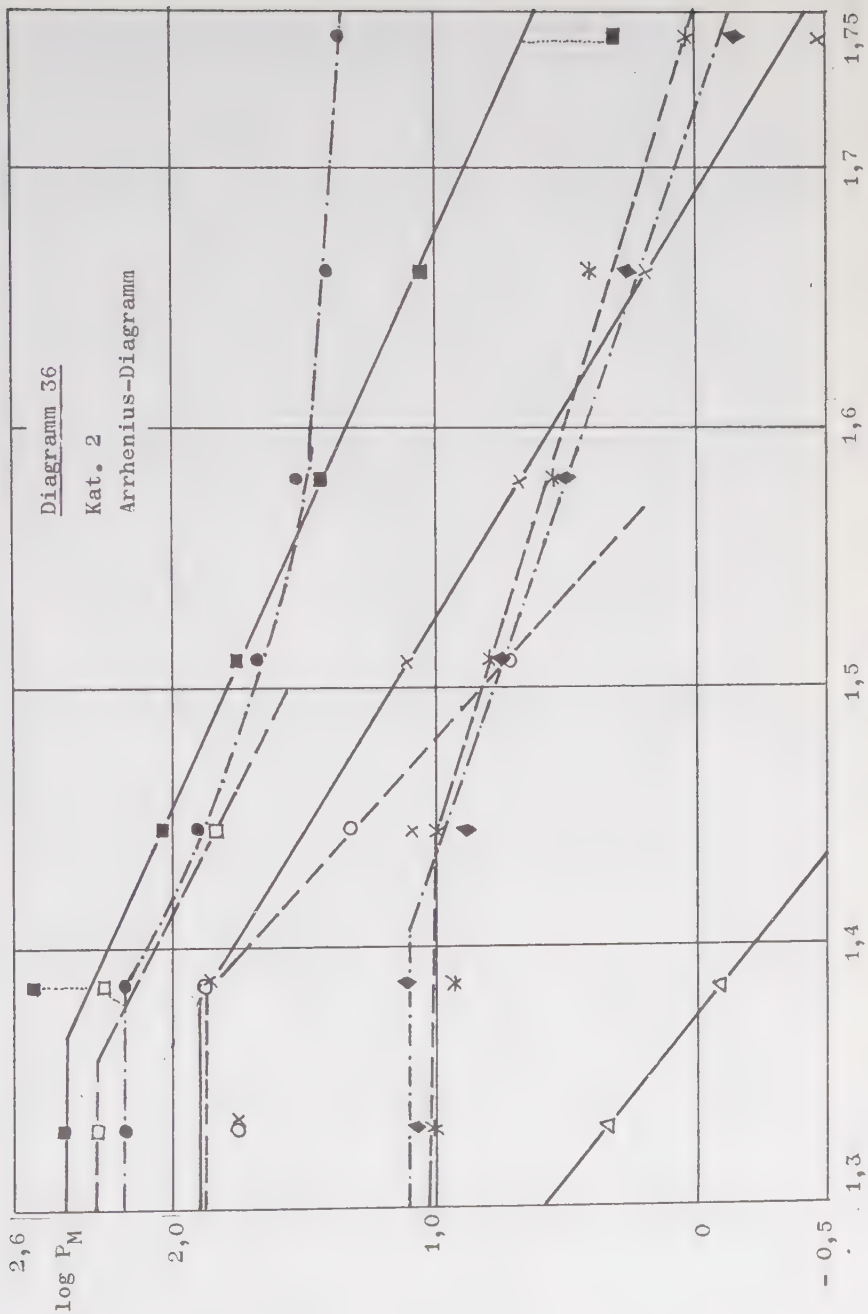
Die Berechnung der AE erfolgte nach den Diagrammen 35 bis 37. Für den Katalysator S wurde die AE der Wasserprouktion nicht bestimmt. Wie aus den Diagrammen ersichtlich ist, knicken die meisten Geraden bei 400 °C in Richtung kleinerer AE um, die dann nur noch im Bereich von Adsorptionsenergien (4 - 5 kcal./Mol) liegen.

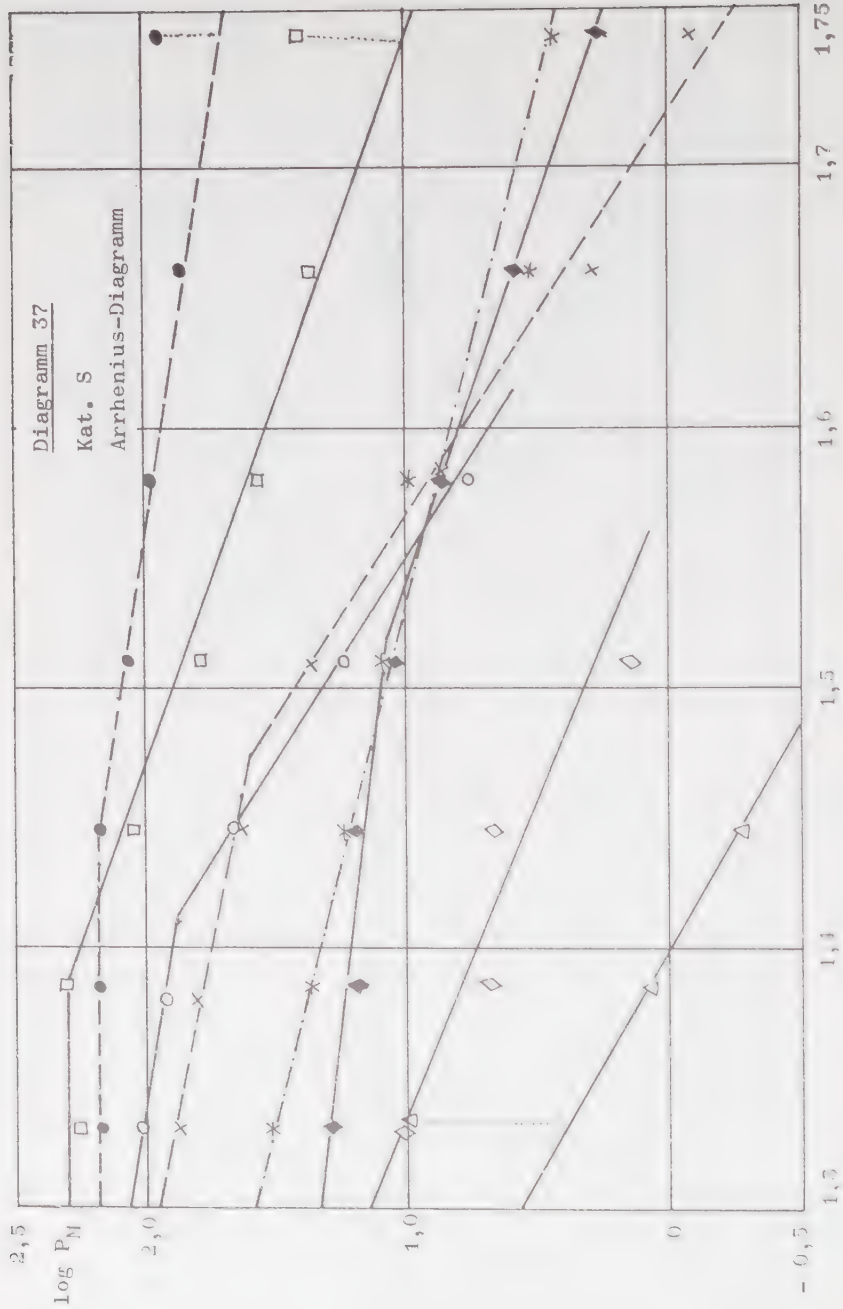
Nach Schuit et al.⁽⁵³⁾ beträgt die AE für die Oxydation von 1-Buten zu Butadien unterhalb 400 °C 30 kcal/Mol, darüber nur noch 13 kcal/Mol. Ein Effekt dieser Art, daß die AE ab einer bestimmten Temperatur nur noch etwa halb so groß ist, tritt dann auf, wenn die Diffusion in die Poren während der Reaktion geschwindigkeitsbestimmend wird.

Die berechneten Werte finden sich in der folgenden Tabelle 18, in die auch die Werte oberhalb 400 °C eingetragen sind. Bei Blausäure und Acrolein entstanden meßbare Mengen erst ab 400 °C.

Wie die Tabelle 18 für die AN und Acroleinbildung, aber auch für den Propylenverbrauch zeigt, liegt allen drei







$1/T \cdot 10^{-3}$

Tabelle 18: AE für die 6 gemessenen Produkte und den Verbrauch der 3 Gase

Produkt	Kat. 1	Kat. 2	Kat. S
AN	33,9 ab 420: 4,1	28,7	33,2 ab 420: 7,4
Acrolein	28,5	35,1	28,0
ΔC_3H_6	36,9 ab 420: 5,0	33,0	31,4 ab 420: 11,4
ΔO_2	20,3 ab 430: 4,5	25,6	14,5
ΔNH_3	1,1 - 6,4 ab 450: 1,1	2,6 - 18 ab 420: 0,0	7,0 ab 450: 0,0
AcetoN	17,4 ab 390: 4,4	16,5	15,5 ab 410: 4,5
CO_2	17,4 ab 410: 5,4	14	12
HCN	10,7	-	22,4
H_2O	26,3	19,1	-

Reaktionen der gleiche Mechanismus zugrunde, wie es bereits in der Einleitung dargelegt wurde. Auch Keulks et al.⁽³²⁾ fanden für die AE der Oxydation von Propylen zu Acrolein Werte um 30 kcal/Mol.

Daß an dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt Sauerstoff maßgeblich beteiligt ist, geht aus folgenden Messungen hervor: Peacock et al.⁽³⁷⁾ bestimmten für die AE der Acroleinbildung folgende Werte:

Mit Sauerstoffzusatz (1:1) 17 ± 4 kcal/Mol

Ohne Sauerstoffzusatz 31 ± 4 kcal/Mol

Nach Meinung der Autoren scheint es wahrscheinlich, daß bei den reduzierten Katalysatoren die Geschwindigkeit der

Oxydation von der Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs an die Oberfläche bestimmt wird. Schuit et al.⁽⁴³⁾ fanden in diesem Zusammenhang, daß die Besetzung von reduzierten Zentren durch O^{2-} aus dem Inneren des Katalysators eine AE von 28 kcal/Mol hat. Diese Werte stimmen sehr gut überein, sodaß bei reduzierten Katalysatoren, die z.B. vorliegen, wenn der Katalysator auf hohe Temperaturen erhitzt wurde, die Nachlieferung von Sauerstoff die wesentliche Rolle spielt. Damit werden die Ergebnisse der Versuche von Keulks et al.⁽⁴⁴⁾ mit $^{18}O_2$ auf dem Weg über die AE bestätigt (siehe auch S. 53 ff.). Da die Menge an entstandenem Kohlendioxid der an Acetonitril entspricht (bis 420 °C), sind übereinstimmende AE zu erwarten, wie es gefunden wurde. In den gefundenen Bereich um 15 kcal/Mol müßte auch die AE für Blausäure fallen, doch sind die Werte zu ungenau, um dies bestätigen zu können.

Wie bereits in der Diplomarbeit bemerkt, sind die AE für den Ammoniakverbrauch in Mischung mit Sauerstoff überraschend niedrig. Die Werte lagen damals bei ca. 7 kcal/Mol und zeigten ebenfalls oberhalb 400 °C den charakteristischen Knick. Ohne Sauerstoffbeimischung lagen die Werte bei rund 15 kcal/Mol. Auch die jetzt gefundenen Werte sind uneinheitlich und zwar steigen sie für die Katalysatoren 1 und 2 bis etwa 400 °C ständig an, um dann plötzlich abzuknicken. Dieses Ansteigen der AE unterhalb 400 °C deutet auf zwei verschiedene Adsorptionsarten hin, von denen die eine in einer lockeren Adsorption von Ammoniak (niedrige AE) und die andere in einer festeren Bindung (hohe AE) besteht.

Da mit steigenden Temperaturen mehr Sauerstoff desorbiert wird, nimmt auch die Zahl der reduzierten Zentren zu, an die Ammoniak stark adsorbiert werden kann.

Auffallend niedrig sind die Werte der AE für Acetonitril. Wahrscheinlich ist in diesem Fall bei niedrigen Temperaturen die Abspaltung von Formaldehyd aus der Vorstufe von AN gegenüber der weiteren Reaktion zu AN begünstigt, sodaß diese kleine AE auftreten kann.

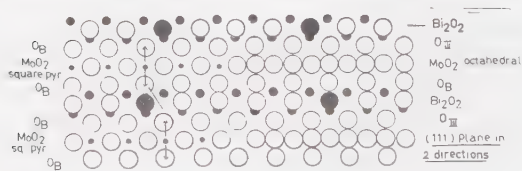
Die Werte der AE für den Sauerstoffverbrauch nehmen vom Katalysator 2 über den Katalysator 1 zum Katalysator S um ca. 10 kcal/Mol ab. Ein Abfallen der Werte in dieser Reihenfolge wird erwartet, wenn man in diesem Zusammenhang die Werte für die Desorption von Sauerstoff betrachtet. Je leichter ein Katalysator Sauerstoff abgibt, umso leichter wird er auch aufgenommen, da es sich um ein Gleichgewicht handelt. Daß der große Sauerstoffeinfluß bei dem Katalysator 2 nicht bemerkt wurde, liegt daran, daß Sauerstoff praktisch immer ausreichend zur Reaktion vorhanden war.

Zusammenfassend kann damit gesagt werden, daß die AE die auf den Seiten 86 ff. ausgeführte Theorie des Reaktionsmechanismus voll bestätigen.

11. Aufstellung eines detaillierten Reaktionsmechanismus

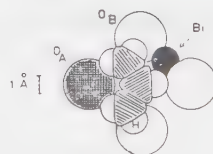
Mit Hilfe der Versuche bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und der Versuche bei verschiedenen Temperaturen konnten weitere Einzelheiten in Bezug auf eine genaueres Verständnis des Reaktionsmechanismus erkannt werden, weshalb der auf S. 86 ff. entwickelte Reaktionsmechanismus nun detaillierter und zusammenfassend besprochen werden kann.

Dazu sollen die wesentlichen Schritte der Reaktion wiederholt werden: Zunächst verläuft die Reaktion über eine Adsorption des Propylens an der Leerstelle des B-Zentrums. Der zweite Schritt besteht dann in einer Adsorption, bei der sich ein Proton an O_B und das Allyl-Zwischenprodukt an der Leerstelle am Bi befindet. Beim folgenden Schritt ist dann wieder Mo beteiligt und zwar erfolgt nach zweiter Abstraktion eines Protons eine Bindung des C_3H_4 -Bruchstücks über eine σ -Bindung an ein O^{2-} -Ion, das am Mo sitzt. Dieses Modell soll im folgenden detaillierter besprochen werden. Bei Schuit et al.⁽⁴¹⁾ findet sich das in der folgenden Abbildung 9 dargestellte Bild der katalytisch wirksamen Oberfläche eines $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$ -Kristalls.



The surface boundary plane (111) of $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$.

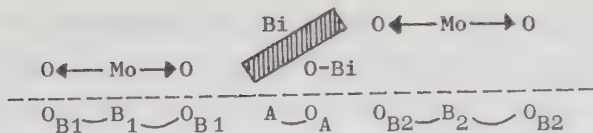
Abbildung 9



C_3H_5 on Bi

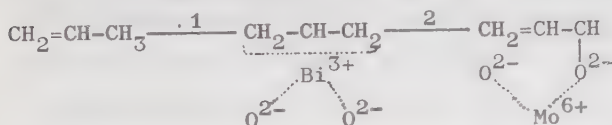
Abbildung 10

Zeichnet man das aktive Zentrum heraus, so hat dies folgende Struktur:



Das an der Leerstelle am Bi adsorbierte Propylen ist eingezeichnet. Das aktive Zentrum mit Propylen ist als Klotzenmodell in der Abbildung 10 dargestellt..

Nach Haber et al.⁽⁴⁵⁾ lassen sich die zwei wichtigsten Schritte folgendermaßen formulieren:



Mit Hilfe des Bildes eines aktiven Zentrums läßt sich also der Mechanismus leicht verstehen, indem das Propylenmolekül sich dreht und umklappt.

Wie die eigenen Messungen ergaben, wird der gesamte Reaktionsverlauf entscheidend durch die Anwesenheit von Ammoniak beeinflusst. Wie bei den Versuchen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen bei einem Vergleich der Versuche der Ammoniak- und der Sauerstoffvariation festgestellt wurde, wird, je mehr Ammoniak im Mischungsverhältnis ist, desto weniger Propylen verbraucht. Man könnte nun meinen, daß Ammoniak und Propylen gleichartig umgesetzt werden, doch ist dies ausgeschlossen, da ja, wenn genug Sauerstoff und Ammoniak im Reaktionsgemisch vorhanden sind, eine Reaktion 1. Ordnung in Propylen gefunden wird. Daraus folgt aber, daß zwar der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht durch das Ammoniak beeinflusst wird, wohl aber die Weiteroxydation zu AN.

Diese Behinderung kann erfolgen, indem es an einem A-Zentrum oder an einem B-Zentrum adsorbiert ist. Bei den Ver-

suchen wurde bei 150 °C eine maximale Adsorption von Ammoniak beim Katalysator S von 300 M/g und beim Katalysator 2 von 45,5 M/g gefunden (siehe s. 73), was etwa $20 \cdot 10^{18}$ bzw. $3 \cdot 10^{18}$ Zentren/g entspricht. Dieses Verhältnis von 1:7 für die aktiven Zentren wurde auch auf S. 87 für das Verhältnis der aktiven Zentren gefunden, die über das Verhältnis von Acetonitril zu Blausäure berechnet wurden. Nach den Ergebnissen von Schuit et al. existieren an den Katalysatoren die B-Zentren in einer Größenordnung von $1 \cdot 10^{18}$ Zentren/m²; A-Zentren sind um einen Faktor 10 seltener. Damit ist also bewiesen, daß Ammoniak an B-Zentren gebunden ist.

Dies wurde auch von Schuit et al. gefunden: Bei Versuchen im Zusammenhang mit der Isomerisierung von cis-2-Buten zu trans-2-Buten wurde festgestellt, daß durch Ammoniak sowohl die Oxydation als auch die Isomerisierung behindert wird. Das bedeutet, daß durch Ammoniak das Proton, das bei der Allylbildung entsteht, blockiert wird, indem an O_B eine NH₄⁺-Gruppe gebildet wird.

Diese Isomerisierung wird auch beim Propylen gefunden, wie aus Versuchen von Adams et al.⁽⁵⁵⁾ hervorgeht. Die Autoren stellten weiter fest, daß diese verhindert wird, wenn Ammoniak anwesend ist, womit die eigenen Schlußfolgerungen wesentlich untermauert werden.

Außer der Adsorption von Ammoniak an B-Zentren muß es noch eine weitere Art der Adsorption geben, wie verschiedene Experimente nahelegten, siehe z.B. S. 80 f.. Diese Adsorption erfolgt mit großer Wahrscheinlichkeit an reduzierten Zentren, die bereits bei niedrigen Temperaturen in beschränkter Anzahl vorhanden sind und zwar

muß aus stöchiometrischen Gründen jedes zweite Mo-Atom eine Sauerstoff-Fehlstelle aufweisen, die durch Desorption von Wasser bei der Darstellung der Katalysatoren entstanden ist. Da über 400 °C Sauerstoff in größerem Maß desorbiert werden kann und diese Desorption offensichtlich zuerst am Mo stattfindet^(13,36), entstehen am Mo zusätzlich Sauerstoff-Fehlstellen. Wie Burlamacchi et al.⁽⁴⁶⁾ festgestellt haben, geben reduzierte Proben von Bi-Mo-Oxiden Hinweis auf tetragonal-pyramidale Strukturen mit 5-fach koordiniertem Mo⁵⁺. Auch dieses Ergebnis beweist, daß sich Sauerstoff-Fehlstellen am Mo befinden. Wesentlich unterstützt wird die Theorie der Adsorption von Ammoniak an reduzierten Zentren durch den gleichartigen Verlauf der Kurven für den Sauerstoff- und Ammoniakverbrauch bei der Variation der Schichtdicke in den Diagrammen 1, 3 und 5.

Weitere Tatsachen zur Erhärtung dieser Theorie sind folgende: In der Diplomarbeit wurden AE für den Ammoniakverbrauch bestimmt. Dafür wurden verschiedene Werte gefunden, je nachdem ob Ammoniak pur oder in Mischung mit Sauerstoff vorgelegen hat, wie es die Tabelle 19 zeigt.

Tabelle 19: AE der Ox. von NH₃ für versch. Katalysatoren

	3 $\cong$ 1	5c $\cong$ 2	Sohio
NH ₃ pur	13	17	4
NH ₃ + O ₂	7	8	4

Dabei entspricht der Katalysator 3 dem Katalysator 1, der Katalysator 5c dem Katalysator 2 und der Sohio-Katalysator dem Katalysator S.

Aus den AE geht relativ eindeutig hervor, daß man am

Katalysator leichter und fester gebundenen Ammoniak zu unterscheiden hat. In Mischung mit Sauerstoff ($\text{NH}_3:\text{O}_2$ wie 1:1,7) werden die Fehlstellen bevorzugt vom Sauerstoff besetzt. Ammoniak ist also besonders an O_B adsorbiert. Diese Adsorption ist nur schwach, worauf die niedrigen AE hinweisen. Ammoniak allein wird aber auch an den Leerstellen am Mo adsorbiert. Diese Bindung ist fester und die entsprechende AE höher. Wie im folgenden Kapitel bemerkt wird, ist beim Katalysator S für einen Teil der Adsorption der Träger verantwortlich.

Das leichter gebundene Ammoniak (an O_B adsorbiert) kann auch wieder leicht desorbiert werden; dies legen die Versuche der Bestimmung des unerklärlich verschwundenen Ammoniaks nahe, bei denen gefunden wurde, daß umso weniger Ammoniak unerklärlich verschwindet, je höher die Schichtdicke ist (bei den Versuchen wurde eine relativ kleine Menge Ammoniak eingesetzt). Bei der gleichen Versuchreihe wurde festgestellt, daß das am Katalysator haften gebliebene Ammoniak zum Teil als Ammoniak, zum Teil aber wahrscheinlich als Imin haften bleibt, und zwar stimmt der gefundene Wert beim Katalysator 1 am besten mit einer Adsorption als Imin überein. Bei diesem wird auch unter den Versuchsbedingungen der Einfluß des Sauerstoffmangels am deutlichsten.

Das fester adsorbierte Ammoniak hat also mit dem Katalysator reagiert, indem es an einem Mo-Atom eine Sauerstoff-Fehlstelle besetzt, also ein O^{2-} -Ion durch NH^{2-} ersetzt wird, nach folgender formeller Gleichung:

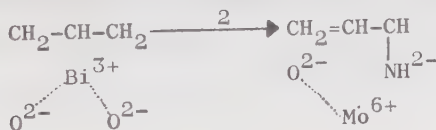


Diese zwei H^+ können dann von zwei O_B aufgenommen und

an O_A zu H_2O umgesetzt werden.

Ammoniak, das an O_B -Zentren adsorbiert ist, kann leichter total oxydiert werden, wie Versuche mit verschiedenen Mischungsverhältnissen bewiesen. Es wurde nämlich festgestellt, daß umso mehr Ammoniak zu Stickstoff oxydiert wird, je mehr Sauerstoff im Gemisch ist.

Das fester gebundene Ammoniak steht dagegen zu einer Reaktion zur Verfügung. Stellt man sich nach dem Schema auf S. 135 an Mo^{6+} nicht O^{2-} , sondern NH^{2-} gebunden vor, so kann der Teilschritt 2 folgendermaßen formuliert werden:



Daraus ist die Bildung von AN leicht durch Abspaltung von zwei Protonen erklärbar. Noch eine weitere, zunächst unerklärliche Tatsache wird durch dieses Schema beschrieben, nämlich daß außer den Nitrilen keine anderen stickstoffhaltigen Produkte gefunden werden, z.B. Amine. Diese können ja aus einem NH^{2-} -Fragment nicht mehr gebildet werden.

Die Theorie, daß Ammoniak an zweierlei Zentren adsorbiert wird, würde auch leicht die Bildung von N_2 und N_2O erklären, die dann als Wanderung von Ammoniak an eine mit Ammoniak besetzte Leerstelle am Mo verstanden werden könnte.

Interessant in diesem Zusammenhang ist noch das Verhältnis von adsorbiertem zu oxydiertem Ammoniak (siehe S. 75 f.). Dieses beträgt bei den Katalysatoren 1 und 2 ca. 4:1 und beim Katalysator S, bei dem Ammoniak auch am Träger adsorbiert werden kann, 3:1. Dieses Verhältnis entspricht

dem von $O_B:O_A$ an den aktiven Zentren. Dies deutet darauf hin, daß bei der Oxydation von Ammoniak wie bei der Oxydation von Propylen Si beteiligt ist, sich also Ammoniak und Propylen an den A-Zentren beeinflussen.

Damit läßt sich unter der Voraussetzung, daß ein Katalysator leicht und fest gebundenes Ammoniak unterschieden werden kann, der größte Teil der Versuche in einfacher Weise erklären.

Der oben aufgestellte Reaktionsmechanismus kann auch vieles dazu beitragen, die Bildung der Nebenprodukte besser zu verstehen. Ein Schema der Bildung der Nebenprodukte wurde bereits auf S. 92 dargestellt und diskutiert.

Bei den Versuchen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen wurde erkannt, daß umso weniger Kohlendioxid gebildet wird, je mehr Ammoniak vorhanden ist. Dabei wurde in guter Annäherung eine umgekehrte Proportionalität gefunden.

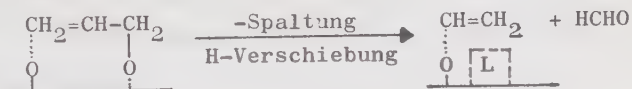
Wie bereits bemerkt, tritt die Bildung von Kohlendioxid besonders dann auf, wenn der Katalysator reduziert ist. Bei der Oxydation von Propylen zu Kohlendioxid entstehen nun 6 Wasserstoffatome, die zu Wasser umgesetzt werden müssen. Da diese aber mit Ammoniak an den O_B -Zentren NH_4 -gruppen bilden, werden die O_B -Zentren blockiert, indem Wasserstoff nicht mehr zu den A-Zentren übertragen werden kann, wo die eigentliche Oxydation erfolgt. Damit ist also eine weitere Oxydation nicht möglich.

Noch eine weitere Tatsache muß diese Theorie erklären können: Blausäure wird erst ab $400^\circ C$ gefunden. Bei Temperaturen unterhalb $400^\circ C$ werden als Nebenprodukte der AN-Synthese bevorzugt Acetonitril und Kohlendioxid ge-

bildet; man könnte sich aber auch die Bildung von Acetaldehyd und Blausäure vorstellen.

Zunächst ist charakteristisch, daß bei der Bildung der Nebenprodukte nur ein Ammoniakmolekül beteiligt ist. Da es aber auch an jedem B-Zentrum nur eine Leerstelle gibt, ist dies leicht verständlich, wobei allerdings Voraussetzung ist, daß die Beweglichkeit der Moleküle relativ gering ist.

Nach dem Schema von S. 92 geht die Bildung der Nebenprodukte nach folgendem Mechanismus vor sich:



Dabei bleibt am Katalysator eine Sauerstoff-Fehlstelle (L) zurück.

Zeichnet man in dieses Schema jetzt eine NE^{2-} -Gruppe statt O^{2-} ein, so erklärt sich zwanglos die Bildung von Acetonitril und Formaldehyd, da nur letzterer abgespalten werden kann. Formaldehyd wird dann an einem benachbarten O-Zentrum, das bei Temperaturen unterhalb 400°C an dem gleichen Mo^{6+} -Ion liegt (siehe Abb. 9) zu Kohlendioxid weiteroxydiert.

Bei Temperaturen ab 400°C kann Formaldehyd entweder an der Oberfläche wandern oder aber desorbiert werden, worauf Adsorption an einem anderen B-Zentrum erfolgt, an dem, nach der statistischen Verteilung von Ammoniak auf die B-Zentren, mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit (siehe S. 87) Blausäure gebildet wird.

12. Vergleich der getesteten Katalysatoren

Zum Abschluß seien noch die drei getesteten Katalysatoren verglichen. Die wichtigsten Eigenschaften und Unterscheidungsmerkmale sind in der Tabelle 20 aufgeführt. Wohl der wichtigste Grund für die Verschiedenheiten der Katalysatoren dürfte die Darstellungsart und weniger die Zusammensetzung sein. Nach Boutry et al.⁽²²⁾ sind die Bi-Mo-Oxid-Katalysatoren umso inaktiver, je kristalliner sie sind. Dafür sprechen auch die Ergebnisse von Margolis et al.⁽⁵⁶⁾, die die Geschwindigkeitskonstanten der Oxydation von Propylen mit Ammoniak zu AN, Kohlendioxid und Blausäure maßen und nur für die γ -Phase kleinere Aktivität fanden.

Der Katalysator 2, der die kleinste Aktivität zeigt, wurde durch das Zusammenschmelzen von Bi_2O_3 und MoO_3 (1:2) erhalten. Dieser Katalysator ist deshalb weitgehend kristallin und weist die geringste Oberfläche auf. Er ist der einzige, der relativ sauber aus der β -Phase besteht. Eine wesentlich größere Aktivität zeigt der Katalysator 1. Dieser wurde durch Fällung aus den entsprechenden Salzlösungen erhalten. Die Tempertemperatur betrug 600°C , eine Temperatur, bei der sich ebenfalls die β -Phase bildet. Auf Grund der Herstellungsart allerdings war zu erwarten, daß dieser Katalysator wesentlich mehr Gitterfehler und wesentlich kleinere Kristalle aufweist als der Katalysator 2, woraus seine größere Aktivität folgt. Es spielt also weniger der Gehalt an β -Phase für die Katalyse die entscheidende Rolle, sondern vielmehr der Mangel an Kristallinität. Der Katalysator S, dessen aktive Masse auf einen Träger aufgebracht ist,

Tabelle 20: Vergleich der Katalysatoren

Eigenschaft	Kat. 1	Kat. 2	Kat. 3
Oberfläche [m ² /g]	<1	<1	48
Sauerstoffdesorption [M/g]	165	28	930
Reduziert %	0,5	0,1	5,0
Leicht verfügbarer O ₂ [M/g]	45	33	200
AE des O ₂ -Verbrauchs [kcal/Mol]	20,3	25,6	14,5
Phasenbestandteile ($\alpha, \beta, \gamma, \text{MoO}_3$)	20, 50, 30	10, 80, 10	20, 35, 0, 20
Verhältnis Aceton/HCN	4,5:1	2:1	7:1
Aktivitätszentren/g	9.10 ¹⁷	4.10 ¹⁷	30.10 ¹⁷
Sch.d., bei der Rk. beendet [cm]	0,9	1,5	0,5
Kein NH ₃ mehr Sch.d. [cm]	0,2	1,1	0,15
Kein O ₂ mehr Sch.d. [cm]	0,5	1,5	0,15
Maximale Menge AN [M]	106	72	80
Oxydiertes Ammoniak [M]	25	16,5	40
Wegen Red. gebild. CO ₂ bei 1,5'cm	10	0	17
Oxydation von AN	nein	nein	ja
Maximale Menge Acrolein [M]	3,5	7	7

zeigt die höchste Aktivität. Da er jedoch eine einhundertmal so große Oberfläche hat, wäre an sich eine wesentlich größere Aktivität erwartet worden. Eine Ursache dürfte darin liegen, daß nicht der ganze Träger von der aktiven Masse bedeckt ist.

Eine wesentliche Eigenschaft aller Katalysatoren ist die Desorption von Sauerstoff beim Aufheizen auf die Reaktionstemperatur von 450 °C. Obwohl die Katalysatoren 1 und 2 praktisch aus derselben Mischung von Bi- und Mo-oxid bestehen, ist doch bei ersterem die Desorption fünfmal so groß. Der Katalysator S zeigt im Vergleich zum Katalysator 2 eine 50 mal so große Desorption von Sauerstoff und ist nach dem Aufheizen zu etwa 5 % reduziert. Den gleichen Gang wie die desorbierten Mengen zeigen die Werte für den leicht verfügbaren Sauerstoff, die beim Katalysator S mit Abstand am größten sind. Da die Desorption in der Reihenfolge $S > 1 > 2$ abnimmt, sollte im Zusammenhang damit die Aufnahme von Sauerstoff den umgekehrten Gang aufweisen, was u.a. durch die AE für den Sauerstoffverbrauch bewiesen wird, die vom Katalysator 2 zum Katalysator S um 10 kcal/Mol abnehmen.

Bei kleinen Schichtdicken genügt bei allen Katalysatoren der in einem Puls enthaltene Sauerstoff zur Oxydation der reduzierten Zentren. Hier findet sich auch die größte Selektivität der Reaktion zu AN. Genügt jedoch der Sauerstoff nicht mehr, um die reduzierten Zentren zu oxydieren, was beim Katalysator 1 bei 0,5 cm und beim Katalysator S schon bei 0,15 cm Schichtdicke der Fall ist, so findet sich eine wesentlich erhöhte Menge an Kohlendioxid, das aus der Totaloxydation von Propylen stammt.

Diese beträgt beim Katalysator 1 10 M und beim Katalysator S 17 M (bezogen auf Propylen). Sobald der Sauerstoff verbraucht ist, ist im allgemeinen die Geschwindigkeit des Propylenverbrauchs wesentlich kleiner. Da beim Katalysator 2 nie ein Sauerstoffmangel beobachtet wird, findet sich bei diesem kein überproportional entstandenes Kohlendioxid.

Doch nicht nur die Bildung von Kohlendioxid bei Sauerstoffmangel beschränkt die Ausbeute an AN. Besonders stark mindernd wirkt sich die Oxydation von Ammoniak aus. Diese ist mit ca. 40 % unter den Reaktionsbedingungen am stärksten beim Katalysator S und beträgt beim Katalysator 2 nur etwas über 15 %. Wie ein Vergleich der Katalysatoren 1 und S gezeigt hat, kommt die um ca. 15 M niedrigere Oxydation von Ammoniak voll einer erhöhten Ausbeute an AN zugute. Diese Ausbeute an AN erreicht bei den Katalysatoren 1 und S ein konstantes Niveau. Beim Katalysator 1 ist ab 0,2 cm Schichtdicke kein Ammoniak und ab 0,5 cm kein Sauerstoff mehr im austretenden Gasgemisch zu finden. Trotzdem wird das konstante Niveau erst bei 0,9 cm erreicht, was beweist, daß Ammoniak und Sauerstoff an der Oberfläche der Katalysatoren adsorbiert sind. Bei 0,9 cm beträgt die Ausbeute an AN etwa 80 %, das sind etwa 106 M. Im Gegensatz dazu liegt die maximale Ausbeute beim Katalysator S bei etwa 55 % AN, das sind 80 M, welche bei etwa 0,5 cm erreicht wird. Wieder sind Ammoniak und Sauerstoff schon viel früher nicht mehr im austretenden Gasgemisch zu finden und zwar beide ab 0,15 cm Schichtdicke.

Für alle drei Katalysatoren konnte auch eine ungefähre Berechnung der aktiven Zentren durchgeführt werden. Für

den Katalysator 2 wurde aus dem Verbrauch von Propylen die Zahl von $4 \cdot 10^{17}$ Zentren/g berechnet. Da Blausäure durch Wanderung eines C_1 -Spaltprodukts entsteht, konnte aus dem Verhältnis Blausäure zu Kohlendioxid, d.h. aus der Wahrscheinlichkeit, mit der Ammoniak an einem aktiven Zentrum adsorbiert vorliegt, die Zahl der aktiven Zentren für den Katalysator 1 zu $9 \cdot 10^{17}$ und für den Katalysator S zu $30 \cdot 10^{17}$ Zentren/g berechnet werden.

Der Katalysator S unterscheidet sich wegen der Beimischung des SiO_2 -Trägers wesentlich von den beiden anderen Katalysatoren. Er ist der einzige, der bei höherer Schichtdicke eine Oxydation von AN zeigt. Wasseradsorption trat ebenfalls in stärkerem Maß nur bei diesem Katalysator auf, was sich in einer starken Verbreiterung der Peaks in den Chromatogrammen äußerte. Darüber hinaus wurde gefunden, siehe S. 76, daß im Vergleich zu den beiden anderen Katalysatoren verhältnismäßig mehr Ammoniak adsorbiert als oxidiert wurde. Dies führte dann bei der AN-Synthese zu einer schnelleren Verarmung an Ammoniak im Reaktionsgas, weshalb mit Abstand am meisten Acrolein gebildet wurde. Wie Strnad et al.⁽²³⁾ gefunden haben, wird mindestens bis 100 °C Propylen zum Teil an SiO_2 gebunden. Die Adsorption von Wasser wurde von den Autoren leider nicht untersucht, doch wurde in dieser Arbeit bei Versuchen mit Kieselgel als Verdünnungsmittel, das vorher auf 900 °C geheizt wurde, festgestellt, daß Wasser und Ammoniak in großem Ausmaß adsorbiert werden. Damit dürfte bewiesen sein, daß beim Katalysator S der Träger für verschiedene Effekte verantwortlich ist.

13. Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeit wurde die Reaktion von Propylen, Ammoniak und Sauerstoff an verschiedenen Bi-Mo-Oxid-Katalysatoren mit Bi:Mo wie 1:1 untersucht. Bei den Versuchen wurden drei Katalysatoren verwendet, die durch Zusammenschmelzen von Bi_2O_3 und MoO_3 , durch Fällung aus Lösung und nach einem technischen Verfahren hergestellt wurden. In Bezug auf die Katalysatoren stellte sich heraus, daß die verschiedenen Aktivitäten weniger von der Phasenzusammensetzung als vielmehr von der Kristallinität abhängen. Der aktivste Katalysator war der technische, der inaktivste der über die Schmelzreaktion erhaltene. Bei dem technischen Katalysator wirkte sich auch der Träger auf den Verlauf der Reaktion aus, da an diesem Wasser und Ammoniak adsorbiert wurden.

Das eigentliche Ziel der Arbeit war, Versuche im Hinblick auf eine bessere Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Acrylnitrilsynthese durchzuführen. Dazu wurden Versuche mit den drei Gasen bei verschiedenen Schichtdicken, verschiedenen Mischungsverhältnissen und verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Da sich außerdem das Verhalten von Ammoniak am Katalysator als sehr komplex erwies, wurden zusätzlich Versuche in Bezug auf eine Adsorption von diesem am Katalysator und anschließende Reaktionen des adsorbierten Ammoniaks durchgeführt.

Mit Hilfe der eigenen Meßergebnisse und den von anderen Autoren erhaltenen konnte ein detaillierter Reaktionsmechanismus aufgestellt werden, der die Bildung der Haupt- und Nebenprodukte logisch erklären kann.

Beim Aufheizen auf die normale Reaktionstemperatur von

450 °C wird im He-Strom Sauerstoff von den Katalysatoren in beträchtlichem Ausmaß desorbiert, sodaß diese reduziert vorliegen. Beim anschließenden Überleiten des Pulses der drei Gase werden Sauerstoff und Ammoniak schneller verbraucht als Propylen, da diese von den Katalysatoren adsorbiert werden. Ein Teil des Ammoniaks wird zu Stickstoff oxydiert, ein zweiter reagiert mit einem teilweise oxydierten Propylen zu Acrylnitril, und der Rest bleibt adsorbiert. Versuche zur Adsorption von Ammoniak zeigten, daß dieses an zweierlei Zentren gebunden wird, von denen das eine oxydiert und das andere reduziert ist. An das oxydierte ist es leichter gebunden, und an diesem kann es auch leicht oxydiert werden; an dem reduzierten ist es fester, wahrscheinlich als Imin, gebunden und steht zu einer Reaktion zu Acrylnitril zur Verfügung.

Solange noch Sauerstoff und Ammoniak an der Katalysatoroberfläche adsorbiert sind, erfolgt bei der Reaktion Bildung von Acrylnitril. Da Ammoniak wegen der Oxydation zu Stickstoff schneller verloren geht als Sauerstoff, folgt dann eine Phase, in der die Produktion von Acrolein, das immer bei Ammoniak-Mangel beobachtet wird, steil ansteigt, wobei aber die Geschwindigkeit der Reaktion nicht nachläßt. Ist schließlich auch Sauerstoff an der Oberfläche verbraucht, so läßt die Geschwindigkeit des Propylenverbrauchs erheblich nach. Propylen, das an einem reduzierten Zentrum umgesetzt wird, wird direkt zu Kohlendioxid oxydiert, wobei Acrolein keine Zwischenstufe darstellt.

Die Bildung der Nebenprodukte Acetonitril, Blausäure, Acetaldehyd und eines Teils des Kohlendioxids kann durch β -Spaltung eines teilweise oxydierten Propylens erklärt

werden. Dieses teilweise oxydierte Propylen ist auch die Vorstufe für Acrylnitril bzw. Acrolein. Bei der Spaltung entstehen ein C_1 - und ein C_2 -Bruchstück. Aus dem C_2 -Bruchstück wird schließlich Acetonitril gebildet, wenn Ammoniak an den aktiven Zentren zur Verfügung steht. Unterhalb $400^{\circ}C$ entsteht aus dem C_1 -Bruchstück immer Kohlendioxid. Zur Bildung von Blausäure muß das C_1 -Bruchstück (wahrscheinlich handelt es sich um Formaldehyd) an ein anderes aktives Zentrum wandern, an dem Ammoniak adsorbiert ist, was erst oberhalb $400^{\circ}C$ möglich ist, da etwa ab dieser Temperatur die Beweglichkeit der Gitterbausteine und damit auch der adsorbierten Substanzen entscheidend zunimmt. Acrolein und Acetaldehyd werden erst in merkbarem Ausmaß gebildet, wenn an den Katalysatoren kein Ammoniak mehr adsorbiert ist. Dann entsteht auch wesentlich mehr Kohlendioxid, da durch Ammoniak die Totaloxydation behindert wird.

14. Literaturverzeichnis

- (1) Margolis, L.Ya., Advances in Catalysis, Bd. 14,
Academic Press, New York and London, 1963, S. 429
- (2) Henahan, J.F., Chemical & Engineering, July 5 (1971)
S. 16 f.
- (3) Andreas, F., Gröbe, K., Propylenchemie, Berlin, 1969,
S. 149 ff.
- (4) Veach, F., Milberger, E.C., Idol, J.D., jr., Callahan,
J.L., Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner
41, No. 11 (1962)
- (5) Sachtler, W.M.H., de Boer, N.H., Proceedings of the
Third International Congress on Catalysis, Amsterdam,
1964, Bd. 1, S. 259
- (6) Schuit, G.C.A., Proceedings of the XX. International
Congress, Chemistry Days 1969, Industrial Catalysis,
Mailand, S. 115 - 126
- (7) Wragg, R.D., Ashmore, P.G., Hockey, J.A., J. Catal.
22, 49 (1971)
- (8) Callahan, J.L., Grasselli, R.K., Milberger, E.C.,
Strecker, A.H., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.
9, 134 (1970)
- (9) Erman, L.Ya., Gal-perin, E.L., Kolchin, I.K.,
Dobrzhanskii, G.F., Chernyshev, K.S., Russ. J. Inorg.
Chem. (engl. transl.) 9, 1174 (1964) und Erman, L.Ya.,
Gal'perina, E.L., dto., 11, 122 (1966)
- (10) Adams, C.R., Voge, H.H., Morgan, C.Z., Armstrong,
W.E., J. Catal. 3, 379 (1964)
- (11) Adams, C.R., Jennings, T.J., J. Catal. 2, 63 (1968)
- (12) Voge, H.H., Wagner, C.D., Stevenson, D.P., J. Catal.
2, 58 (1963)

- (13) Aykan, K., J. Catal. 12, 281 (1968)
- (14) Mars, J., van Krevelen, D.W., Chem. Eng. Sci. 3, Supplement, 41 (1954)
- (15) Mücke, M., Diplomarbeit, München 1971
- (16) Trifiro, F., Centola, P., Pasquon, I., J. Catal. 12, 86 (1968) und Trifiro, F., Pasquon, I., J. Catal. 14, 412 (1969)
- (17) Giordano, N., Zema, D., La Chimica e l'Industria 49, 1188 (1967)
- (18) Pasquon, I., Trifiro, F., Centola, P., La Chimica e l'Industria 49, 1151 (1967)
- (19) Schönbeck, R., König, H., Krzenicki, K., Kahofer, L., Chemie-Ing. Techn. 38, 701 (1966)
- (20) Bleijenberg, A.C.A.M., Lippens, B.C., Schuit, G.C.A., J. Catal. 4, 581 (1965)
- (21) Batist, Ph.A., der Kinderen, A.H.W.M., Leeuwenburgh, Y., Metz, F.A.M.G., Schuit, G.C.A., J. Catal. 12, 45 (1968)
- (22) Boutry, P., Montarnal, R., Wrzyzszcz, J., J. Catal. 13, 75 (1969)
- (23) Strnad, J., Krivanek, M., J. Catal. 23, 253 (1971)
- (24) Beres, J., Janik, A., Wasilewski, J., J. Catal. 15, 101 (1969)
- (25) Batist, Ph.A., Bouwens, J.F.H., Schuit, G.C.A., J. Catal. 25, 1 (1972)
- (26) Trifiro, F., Hoser, H., Scarle, R.D., J. Catal. 25, 12 (1972)
- (27) Grzybowska, B., Haber, J., Komorek, J., J., Catal. 25, 25 (1972)
- (28) U.S. Patent No. 2.904.580 der Standard Oil Comp.,

Ohio

- (29) Hollis, O.L., Anal. Chem. 38, 309 (1966)
- (30) Hollis, O.L., Hayes, W.V., J. Gas Chromat. 4, 235 (1966)
- (31) Bober, H., Zeitschr. analyt. Chem. 243, 314 (1968)
- (32) Keulks, G.W., Rosynek, M.P., Daniel, C., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 10, 138 (1971)
- (33) Kaiser, R., Chromatographie in der Gasphase, Bd. V, Teil 1, S. 126, Bibliographisches Institut, Mannheim, Zürich, 2. Aufl. 1969
- (34) Kaiser, R., a.a.O., S. 115 - 118
- (35) Handbuch der analyt. Chemie, 3. Teil, Bd. IV a , Elemente der vierten Hauptgruppe I, Springer Verlag, Berlin, 1967, S. 293 f.
- (36) Trifiro, F., Kubelkova, L., Pasquon, I., J. Catal. 19, 121 (1970)
- (37) Peacock, J.M., Parker, A.J., Ashmore, P.G., Hockey, J.A., J. Catal. 15, 373 (1969), J. Catal. 15, 379 (1969), J. Catal. 15, 387 (1969) und J. Catal. 15, 398 (1969)
- (38) Schönbeck, R., Hydrocarbon Processing 46, 124 (1967)
- (39) Veach, F., Callahan, J.L., Idol, J.D., Milberger, E.C., Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner 41, 187 (1962)
- (40) Kaiser, R., a.a.O., S. 101
- (41) Matsuura, I., Schuit, G.C.A., J. Catal. 25, 314 (1972)
- (42) Sancier, K.M., Dozono, T., Wise, H., J. Catal. 23, 270 (1971)
- (43) Matsuura, I., Schuit, G.C.A., J. Catal. 20, 19 (1971)
- (44) Keulks, G.W., J. Catal. 19, 232 (1970)

- (45) Haber, J., Grzybowska, B., J. Catal. 28, 489 (1973)
- (46) Burlamacchi, L., Martini, G., Ferroni, E., J. of
the Chemical Society, Faraday Transactions, I,
1972, Vol. 68
- (47) Murakami, Y., Niwa, M., J. Catal. 26, 359 (1972)
- (48) Margolis, L.Ya., J. Catal. 21, 93 (1971)
- (49) Gorshkov, A.P., Kolchin, I.K., Gribov, A.M.,
Margolis, L.Ya., Kinetik. Katal. 9, 1086 (1968)
- (50) Sampson, R.J., Shooter, D., in "Oxidation and
Combustion Reviews", C.F.H. Tipper, Ed., Vol. 1,
Elsevier, Amsterdam, 1965, S. 223 und 256
- (51) Nováková, J., Jiru, P., J. Catal. 27, 155 (1972)
- (52) Swift, H.E., Bozik, J.E., Ondrey, J.A., J. Catal.
21, 212 (1971)
- (53) Batist, Ph.A., van der Heijden, P.C.M., Schuit,
G.C.A., J. Catal. 22, 411 (1971)
- (54) Jiru, P., Trifiro, F., Klissurski, D., Pasquon, I.,
Simposio sulla Dinamica delle Reazioni Chimiche,
Padova, 1966, S. 313
- (55) Adams, C.R., Voge, H.H., Advan. Catalysis 17, 151
(1967)
- (56) Kolchin, I.K., Bobkov, S.S., Margolis, L.Ya.,
Neftekhimiya, 4(2), 301 (1964)

Lebenslauf

Meine Heimatstadt ist München. Hier kam ich am 28. September 1946 als Sohn des Grafikers Josef Mücke und seiner Ehefrau Käthe, geb. Sladek, zur Welt. Ab 1952 besuchte ich die Volksschule und trat 1957 in das städtische Adolf-Weber-Wirtschaftsgymnasium ein, wo ich im Juli 1966 das Zeugnis der Reife erwarb.

Im gleichen Jahr begann ich das Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München, wo ich am 3. Oktober 1968 die Diplom-Vorprüfung und am 24. April 1970 den mündlichen Teil der Diplom-Hauptprüfung ablegte. Von Mai 1970 bis März 1971 arbeitete ich unter Anleitung von Prof. Dr. G.-M. Schwab und Dr. P. Bekiaroglou an meiner Diplomarbeit "Über die Reaktion von Ammoniak, Ammoniak und Sauerstoff, Propylen, Propylen und Sauerstoff an verschiedenen Katalysatoren der Formel $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ und dem Sohio-Katalysator", die am 26. März 1971 angenommen wurde.

Am 30. Juli 1970 heiratete ich Frl. Annelies Zuber. Die Fortsetzung meiner Diplomarbeit ist vorliegende Doktorarbeit, die ich ebenfalls unter Anleitung von Prof. Dr. G.-M. Schwab und Dr. P. Bekiaroglou zum Teil am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München, zum größeren Teil aber bei der Arbeitsgruppe für Katalyseforschung der Fraunhofer-Gesellschaft in Herrsching am Ammersee, durchführte.

